

# 修 士 論 文 の 和 文 要 旨

研究科・専攻	大学院 情報理工 学研究科 基盤理工学 専攻 博士前期課程		
氏 名	長谷川 脩真	学籍番号	1933100
論 文 題 目	超高屈折率ハイパーブランチポリマー分散ナノコンポジット ホログラフィック格子の高屈折率変調化に関する研究		
要 旨			
<p>本論文ではヘッドマウントディスプレイ(HMD)の回折光学素子への応用を念頭に、有機ナノ微粒子である超高屈折率ハイパーブランチポリマー(HBP)を分散したナノ微粒子・ポリマーコンポジット(NPC)を用いて、緑色波長域における透過型及び反射型体積ホログラフィック格子の記録特性の向上について検討した。以下に得られた結果を記述する。</p> <p>第一に、超高屈折率 HBP を分散した NPC の光重合特性をはじめとする諸特性について究明した。蛍光クエンチング特性の測定から、Rose Bengal (RB)と N-phenylglycine (NPG)を電子受容体/供与体の光重合開始剤系として添加した NPC 混合溶液において、NPG の RB に対する消光作用が確認され、HBP 分散濃度の増加に伴い NPG の消光作用が減衰することがわかった。この結果から、ナノ微粒子として HBP を分散した NPC における HBP 分散濃度の増加は RB と NPG による錯体形成を減少させ、光重合開始ラジカルの生成を抑制していると考えられる。次に光重合特性の測定から、HBP 分散濃度の増加に伴ってゲル化点及びゲル化時間が増大し、最終重合変換率は HBP 分散濃度 15～25 vol.%で 1 近くまで増大することがわかった。最後に粘度特性の測定から、HBP 分散濃度増加に伴い粘度が指数関数的に増大することがわかった。</p> <p>第二に、透過型体積格子のホログラフィック記録特性の究明を行った。波長 532 nm のレーザーを用いて格子間隔 0.5 μm のホログラムの記録を行い、HBP 分散濃度 25vol.%、記録光強度 3mW/cm<sup>2</sup>において<math>\Delta n_{\text{sat}} = 4.1 \times 10^{-2}</math>を得た。この値は 2020 年に発表した論文[Y. Tomita, T. Aoi, S. Hasegawa, F. Xia, Y. Wang, and J. Oshima, Opt. Express <b>28</b>, 28366 (2020).]で報告した値（格子間隔 1μm で<math>\Delta n_{\text{sat}} = 4.5 \times 10^{-2}</math>）と同等の結果である。</p> <p>第三に、反射型体積格子のホログラフィック記録特性の究明を行った。波長 532 nm のレーザーを用いて格子間隔 0.2 μm のホログラムの記録を行い、HBP 分散濃度 35vol.%、記録光強度 200mW/cm<sup>2</sup>において<math>\Delta n_{\text{sat}}</math>が最大となることがわかった。そして HBP 分散濃度 35vol.%溶液の組成における RB と NPG の添加濃度を倍増させることにより、記録光強度を 200 mW/cm<sup>2</sup>から 40 mW/cm<sup>2</sup>に低減できることがわかった。さらに、反射防止膜コートスライドガラスの使用により回折効率<math>\eta</math>および<math>\Delta n_{\text{sat}}</math>が増大し、<math>\Delta n_{\text{sat}} = 2.0 \times 10^{-2}</math>、膜厚 9μm 程度で<math>\eta \sim 80\%</math>が得られ、超高屈折率 HBP を分散した NPC が HMD への応用に有用であることがわかった。</p>			

令和2年度 修士論文

超高屈折率ハイパーブランチポリマー分散  
ナノコンポジットホログラフィック格子の  
高屈折率変調化に関する研究

学籍番号                      1933100  
氏        名                      長谷川   脩真  
基盤理工学専攻              光工学プログラム  
主任指導教員                富田   康生   教授  
指導教員                        沈   青            教授  
提出日                            令和3年2月26日

主任指導教員印	指導教員印

## 概要

本論文ではヘッドマウントディスプレイ(HMD)の回折光学素子への応用を念頭に、有機ナノ微粒子である超高屈折率ハイパーブランチポリマー(HBP)を分散したナノ微粒子-ポリマーコンポジット(NPC)を用いて、緑色波長域における透過型及び反射型体積ホログラフィック格子の記録特性の向上を検討した。本論文の内容は以下の通りである。第一に、本実験で使用した超高屈折率 HBP 分散 NPC 溶液の光散乱特性、蛍光クエンチング特性、光重合特性、粘度特性について述べ、それらの特性が重合およびホログラフィック特性に与える影響について究明する。第二に、HBP を分散した NPC による透過型体積格子のホログラフィック記録特性について述べ、格子間隔  $0.5\mu\text{m}$  において HBP 分散濃度 25vol.%、記録光強度  $3\text{mW}/\text{cm}^2$  で  $\Delta n_{\text{sat}} = 4.1 \times 10^{-2}$  を得たことを示す。第三に、反射型体積格子のホログラフィック記録特性と反射防止膜ガラス基板の効果について述べ、格子間隔  $0.2\mu\text{m}$  において膜厚  $9\mu\text{m}$  で回折効率 80% 程度を得たことを示す。最後に結論と今後の研究指針について述べる。

# 目次

概要.....	i
第1章 序論.....	1
参考文献.....	2
第2章 周期的媒質中の光波の伝搬.....	3
2.1 概要.....	3
2.2 Bragg 回折による周期的媒質中の光波の伝搬.....	3
2.3 透過型体積ホログラフィック格子における光波の伝搬.....	4
2.3.1 位相整合時.....	7
2.3.2 位相不整合時.....	8
2.4 反射型体積ホログラフィック格子における光波の伝搬.....	11
2.4.3 位相整合時.....	12
2.4.4 位相不整合時.....	13
2.4.5 ホログラフィック格子の傾斜の影響.....	14
参考文献.....	16
第3章 光重合性ナノ微粒子-ポリマーコンポジット.....	17
3.1 概要.....	17
3.2 格子形成のメカニズム.....	17
3.3 種々の重合反応.....	18
3.3.1 ラジカル連鎖重合反応.....	19
a 開始反応.....	19
b 生長反応.....	19
c 停止反応.....	19
d 連鎖移動反応.....	20
3.4 形成されるホログラムの分類と応用.....	20
3.4.1 ホログラフィーの原理.....	21
3.4.2 平面ホログラムと体積ホログラム.....	22
3.4.3 透過型ホログラムと反射型ホログラム.....	23
3.4.4 ヘッドマウントディスプレイ (HMD) への応用.....	24
3.5 ホログラフィック記録特性.....	25
3.5.1 屈折率変調振幅.....	25
3.5.2 有効膜厚.....	26
参考文献.....	27
第4章 光重合特性.....	29

4.1 概要.....	29
4.2 実験試料.....	29
4.2.1 有機ナノ微粒子としてのハイパーブランチポリマー .....	29
a 特徴.....	29
b 生成方法.....	30
4.2.2 架橋モノマー.....	32
4.2.3 単官能モノマー.....	33
4.2.4 光重合開始剤系.....	33
4.3 光吸収スペクトル.....	34
4.3.1 概要.....	34
4.3.2 測定方法.....	34
4.3.3 実験結果.....	35
4.4 蛍光クエンチング特性.....	36
4.4.1 概要.....	36
4.4.2 Stern-Volmer Plot .....	37
4.4.3 測定方法.....	38
4.4.4 HBP 分散濃度依存性 .....	39
4.5 光重合特性.....	40
4.5.1 概要.....	40
4.5.2 重合速度と重合変換率の導出.....	40
4.5.3 測定方法.....	40
4.5.4 電子受容体添加濃度依存性.....	42
4.5.5 ナノ微粒子分散濃度依存性.....	44
4.6 粘度特性.....	45
4.6.1 概要.....	45
4.6.2 測定方法.....	45
4.6.3 電子受容体添加濃度依存性.....	46
4.6.4 ナノ微粒子添加濃度依存性.....	47
参考文献.....	49
第5章 透過型体積格子のホログラフィック記録特性.....	50
5.1 概要.....	50
5.2 測定方法.....	50
5.2.1 実験光学系と測定手順.....	50
5.2.2 実験フィルムの作成方法.....	51
5.2.3 測定評価量.....	51
5.3 ホログラフィック記録特性.....	54

5.3.1 オーバーモジュレーションしたホログラムの評価 .....	54
5.3.2 開始剤添加濃度依存性 .....	56
5.3.3 格子間隔の変化による飽和屈折率変調振幅への影響 .....	58
5.3.4 記録光強度依存性 .....	58
参考文献 .....	62
第 6 章 反射型体積格子のホログラフィック記録特性 .....	63
6.1 概要 .....	63
6.2 測定方法 .....	63
6.2.1 実験光学系と設計値 .....	63
6.2.2 実験フィルムの作成方法 .....	67
6.2.3 測定評価量 .....	68
6.3 ホログラフィック記録特性 .....	69
6.3.1 ナノ微粒子分散濃度依存性 .....	69
6.3.2 開始剤系添加濃度増加時の記録光強度依存性 .....	70
6.3.3 反射型防止膜付きガラス基板の効果 .....	71
参考文献 .....	76
第 7 章 結論 .....	77
謝辞 .....	79
付録 A ハイパーブランチポリマー分散ナノコンポジットの調合方法 .....	80
付録 B 粘度計の測定方法 .....	82
付録 C 透過型体積格子におけるオーバーモジュレーションしたデータの解析方法 ..	85
参考文献 .....	86
付録 D 透過型体積格子における屈折率変調の減衰を考慮した解析方法 .....	87
参考文献 .....	88
付録 E 反射型体積格子における回折効率の Bragg 角離調特性による実効膜厚と屈折率 変調振幅の導出方法 .....	89
参考文献 .....	90
付録 F 反射型体積格子の光学系による格子間隔の制限について .....	91
参考文献 .....	92
付録 G 透過型と反射型体積格子における回折効率の入射角度依存性の違いと角度帯 域幅 .....	93
参考文献 .....	95

# 第1章 序論

ホログラフィー技術は 1948 年にハンガリーの物理学者 Dennis Gabor によって発明され[1.1]、現在ではクレジットカードや紙幣の偽造防止といった身近な製品から、計測の分野やエンターテインメント分野など幅広い場面で使われている。そのためのホログラム材料として、大面積化が可能、乾式処理、低コストや高い保存性といった利点からホログラフィックフォトポリマーが注目されており[1.1]、3D ディスプレイ、ホログラフィックメモリー、回折光学素子などへ広く応用されている。その一方で従来の有機材料のみで構成されるフォトポリマーは光重合の際に起こる収縮や温度変化に対する安定性が低いといった問題点があった。これらの問題点を解消するためにフォトポリマー中に無機 ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) ナノ微粒子や有機ナノ微粒子を分散したナノ微粒子-ポリマーコンポジット (NPC)の開発がフォトンクスや中性子光学への応用を念頭に 2002 年から行われ[1.3]、重合収縮の抑制及び熱的安定性の向上を実証している[1.4-1.14]。特に有機ナノ微粒子であるハイパーブランチポリマー (HBP)は高度に分岐した界面により無機ナノ微粒子と比較してナノ微粒子同士の凝集が起きにくく[1.15]、合成の反応時間を変えることによる粒子径の制御、終端官能基の選択による光学的特性の変更が可能といった特徴があり、これまでも HBP を用いた NPC の研究が行われている[1.16]。特に、従来の HBP より高い屈折率を有するトリアジン環含有 HBP (HB-TmDA)を分散した NPC は、光重合性モノマーとの組み合わせによって、より高い飽和屈折率変調振幅 ( $\Delta n_{\text{sat}}=0.022$ )を有するホログラフィック回折格子を作製できることが報告されている[1.17]。本論文では、回折方向が透過方向の透過型、反射方向の反射型の 2 種類の体積ホログラフィック格子を作成し、そのホログラフィック特性の向上を目標に、光重合特性をはじめとする諸特性およびホログラフィック記録特性を究明することを目的としている。

本論文ではまず、第 2 章で体積ホログラフィック格子中の光の伝搬を、透過型と反射型の各々について説明する。第 3 章で本実験対象である光重合性ナノ微粒子ポリマーコンポジットの原理と求められる諸特性、そしてホログラムの種類と応用について述べる。第 4 章で、本実験で使用する HBP 分散 NPC の特徴や生成方法を示し、その光重合特性をはじめとする諸特性について述べる。第 5 章で透過型、第 6 章で反射型ホログラフィック体積格子のホログラフィック特性について述べ、最後に第 7 章で結論を述べる。

## 参考文献

- [1.1] D. Gabor, Nature **161**, 777 (1948).
- [1.2] R. A. Lessard and G. Manivannan, Proc. SPIE **2405**, 2 (1995).
- [1.3] N. Suzuki, Y. Tomita, and T. Kojima, Appl. Phys. Lett. **81**, 4121 (2002).
- [1.4] N. Suzuki and Y. Tomita, Appl. Opt. **43**, 2125 (2004).
- [1.5] Y. Tomita, K. Furushima, Y. Endoh, M. Hidaka, K. Ohmori, and K. Chikama, Proc. SPIE **6187**, 618702 (2006).
- [1.6] N. Suzuki, Y. Tomita, K. Ohmori, M. Hidaka, and K. Chikama, Opt. Express **14**, 12712 (2006).
- [1.7] K. Chikama, K. Matsubara, S. Oyama, and Y. Tomita, J. Appl. Phys. **103**, 113108 (2008).
- [1.8] T. Nakamura, J. Nozaki, Y. Tomita, K. Ohmori, and T. Hidaka, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **11**, 024010 (2009).
- [1.9] K. Omura and Y. Tomita, J. Appl. Phys. **107**, 023107 (2010).
- [1.10] E. Hata and Y. Tomita, Opt. Lett. **35**, 396 (2010).
- [1.11] Y. Tomita, E. Hata, K. Omura, and S. Yasui, Proc. SPIE **7722**, 772229 (2010).
- [1.12] M. Fallyl, J. Klepp, Y. Tomita, T. Nakamura, C. Pruner, M. A. Ellabban, R. A. Rupp, M. Bichler, I. Drevenšek Olenik, J. Kohlbrecher, H. Eckerlebe, H. Lemmel, and H. Rauch, Phys. Rev. Lett. **105**, 123904 (2010).
- [1.13] E. Hata, K. Mitsube, K. Momose, and Y. Tomita, Opt. Mater. Express **1**, 207 (2011).
- [1.14] E. Hata and Y. Tomita, Opt. Mater. Express **1**, 1113 (2011).
- [1.15] K. Ishizu and A. Mori, Macromol. Rapid Commun. **21**, (2000).
- [1.16] Y. Tomita, K. Furushima, K. Ochi, K. Ishizu, A. Tanaka, M. Ozawa, M. Hidaka, and K. Chikama, Appl. Phys. Lett. **88**, 071103 (2006).
- [1.17] Y. Tomita, H. Urano, T. Fukamizu, Y. Kametani, N. Nishimura, and K. Odoi, Opt. Lett. **41**, 1281 (2016).



## 第2章 周期的媒質中の光波の伝搬

### 2.1 概要

周期的構造媒質とは、空間的に誘電率または透過率が周期的に分布する構造を持つ媒質である[2.1]。特に1次元の周期的媒質は回折格子またはグレーティングと呼ばれ、高い分光能力を有していることから分光器や波長フィルターなど様々な光学素子に応用されている。また、2次元または3次元の周期的構造媒質はフォトニック結晶と呼ばれ、レーザー共振器[2.2]、非線形光学素子[2.3]、光導波路[2.4]に応用されている。本章では1次元の周期的媒質について取り上げ、体積ホログラフィック格子において図2.1-1のように回折方向によって分類される透過型と反射型の各々の光波伝搬について理論的な説明を述べる。

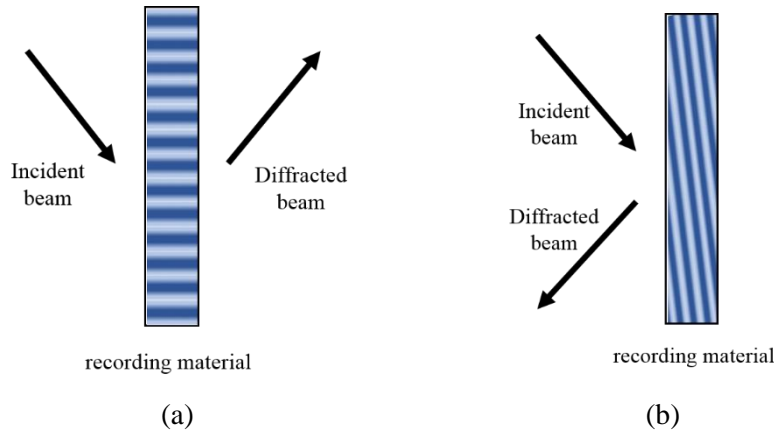


図 2.1-1 (a)透過型回折格子と(b)反射型回折格子の入射光と回折光の様子

### 2.2 Bragg 回折による周期的媒質中の光波の伝搬

周期的媒質とは、誘電率が次式のように移動対称性を示す周期的な位置の関数で表される媒質である[2.5]。

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r} + \mathbf{a}), \quad (2.2-1)$$

ここで、 $\mathbf{a}$ は定数ベクトルである。1次元の周期的媒質の場合には、式(2.2-1)は以下のようになる。

$$\varepsilon(z) = \varepsilon(z + \Lambda) \quad (2.2-2)$$

$$n^2(z) = n^2(z + \Lambda), \quad (2.2-3)$$

ここで、 $z$ は位置であり、 $\Lambda$ は周期である。周期的媒質の屈折率は以下のように表される。

$$n(z) = n_0 + n_1 p(z), \quad (2.2-4)$$

ここで、 $n_0$ と $n_1$ は定数であり、 $n_0$ は空間的な変調のない場合の材料の屈折率、 $n_1$ は屈折率変調の振幅を表す。また、 $p(z)$ は以下の式で与えられる $z$ の関数である。

$$p(z) = p(z + \Lambda) \quad (2.2-5)$$

ただし、

$$\max\{|p(z)|\} = 1 \quad (2.2-6)$$

$$\int_0^\Lambda p(z)dz = 0 \quad (2.2-7)$$

の条件を満たす。このような周期関数 $p(z)$ をフーリエ級数展開することで式(2.2-4)は以下のように表すことができる[2.6]。

$$n(z) = n_0 + \sum_m a_m \exp(imKz). \quad (2.2-8)$$

ここで、 $a_m$ は周期的な屈折率変化の第  $m$  番目のフーリエ成分、 $K$ は格子の波数を表し、 $K$ は以下の式で表される。

$$K = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.2-9)$$

このような周期構造媒質からの単色平面波の回折について考える。媒質に光が入射すると各々の格子面では入射光を一部反射し、それぞれの反射波の位相がそろったときに強い回折光が生じる。図 2.2-1 に示すように格子面に角度 $\theta$ で光波が入射する場合、各格子面から反射した光波が強め合う条件は、光波間の光路長が媒質中の波長の整数倍になるときである。この条件は以下の式で表される。

$$2\Lambda \sin \theta = N \frac{\lambda}{n_0} \quad (N = 1, 2, \dots), \quad (2.2-10)$$

この式はブラッグの法則として知られており、入射光と回折光の角度を決定するために用いられる。この式を媒質中の光波の波数 $k$ を用いて表すと以下ようになる。

$$2k \sin \theta = NK \quad (2.2-11)$$

式(2.2-10)の $2k \sin \theta$ は周期構造媒質からの回折による波数の変化分である。これはブラッグの法則が運動量保存則に相当していることを示しており、周期構造媒質からの回折に対して波数ベクトルの変化は格子ベクトルの整数倍となる。

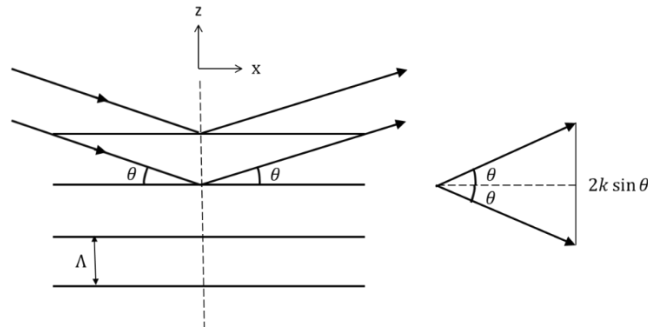


図 2.2-1 周期的媒質による光波の回折

### 2.3 透過型体積ホログラフィック格子における光波の伝搬

図 2.3-1 に示すような等方性の透過型格子に光波が入射した場合の光波の結合について考える。

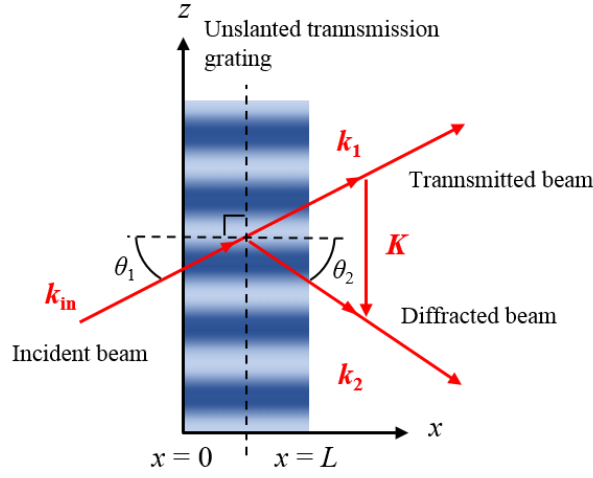


図 2.3-1 透過型体積ホログラフィック格子に対して光波が入射した際の様子

屈折率が以下の式のように正弦波状に変調されていると仮定する。

$$n(z) = n_0 + n_1 \cos(Kz). \quad (2.3-1)$$

このような屈折率変化を有する周期構造媒質における入射光の電場 $E_{\text{in}}$ と回折光の電場 $E_{\text{diff}}$ を以下の式で表す。

$$E_{\text{in}}(\mathbf{r}) = A_1 \exp[i(\omega t - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})] \quad (2.3-2)$$

$$E_{\text{diff}}(\mathbf{r}) = A_2 \exp[i(\omega t - \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r})] \quad (2.3-3)$$

ここで、 $A_1$ と $A_2$ は入射光と回折光の振幅、 $\mathbf{k}_1$ と $\mathbf{k}_2$ はそれぞれの光波の波数ベクトル、 $\omega$ は光波の角周波数を表す。波数ベクトルと角周波数には次式の関係がある。

$$|\mathbf{k}_1| = |\mathbf{k}_2| = \frac{n_0 \omega}{c}. \quad (2.3-4)$$

また、媒質中の光波の電場は以下の式で表される。

$$\begin{aligned} E_{\text{diff}}(\mathbf{r}) &= E_{\text{in}}(\mathbf{r}) + E_{\text{diff}}(\mathbf{r}) \\ &= A_1 \exp[i(\omega t - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})] + A_2 \exp[i(\omega t - \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r})] \end{aligned} \quad (2.3-5)$$

媒質中に周期的な屈折率変化がある場合には入射光と回折光は干渉し、 $A_1$ と $A_2$ は位置の関数となる。 $x-z$ 面を入射面( $\mathbf{k}_1$ と $\mathbf{K}$ がつくる面)とすると、ブラッグの法則より $\mathbf{k}_2$ も $x-z$ 面になければならない。したがって、式(2.3-5)は以下の式で表すことができる。

$$E(\mathbf{r}) = A_1 \exp[i(\omega t - \alpha_1 x - \beta_1 z)] + A_2 \exp[i(\omega t - \alpha_2 x - \beta_2 z)] \quad (2.3-6)$$

ここで $\alpha_j$ と $\beta_j$ ( $j = 1, 2$ )はそれぞれの波数ベクトル $\mathbf{k}_1$ と $\mathbf{k}_2$ の $x$ 成分と $z$ 成分を表している。ここで格子が $z$ 方向に無限であると仮定すると、振幅 $A_1$ と $A_2$ は境界条件から $x$ のみの関数となる。式(2.3-6)で表される電場は以下のヘルムホルツ方程式に従う。

$$\left[ \nabla^2 + \frac{\omega^2}{c^2} n^2 \right] E = 0 \quad (2.3-7)$$

式(2.2-12)と式(2.3-6)を式(2.3-7)に代入すると以下の式を得る。

$$\begin{aligned} \Sigma_{j=1,2} \left[ \left( \frac{d^2}{dx^2} - 2i\alpha_j \frac{d}{dx} - \alpha_j^2 \right) A_j \right] \exp[i(\omega t - \alpha_j x - \beta_j z)] \\ = -\frac{\omega^2}{c^2} (n_0^2 + 2n_0 n_1 \cos Kz + n_1^2 \cos^2 Kz) \times \\ \Sigma_{j=1,2} A_j \exp[i(\omega t - \alpha_j x - \beta_j z)]. \end{aligned} \quad (2.3-8)$$

次に、式(2.3-8)を簡略化するために以下の2つの近似を用いる。

- $n_1^2$ は $n_0 n_1$ に比べて十分小さいので無視する。
- 媒質中を進行する光の振幅は波長に比べてゆっくり変化的ることから次の条件を得る (Slow varying envelop approximation (SVEA 近似))[2.6]。

$$\frac{d^2 A}{dx^2} \ll k \frac{dA}{dx} \quad (2.3-9)$$

$$\frac{dA}{A} \ll 2\pi \frac{dx}{\lambda}. \quad (2.3-10)$$

これらの近似より式(2.3-8)は以下のように簡略化できる。

$$\begin{aligned} -2i\alpha_1 \frac{dA_1}{dx} \exp[i(\omega t - \alpha_1 x - \beta_1 z)] - 2i\alpha_1 \frac{dA_1}{dx} \exp[i(\omega t - \alpha_1 x - \beta_1 z)] \\ = -\frac{\omega^2}{c^2} 2n_0 n_1 [\exp(-iKz) + \exp(iKz)] \\ \times \{A_1 \exp[i(-\alpha_1 x - \beta_1 z)] + A_1 \exp[i(-\alpha_2 x - \beta_2 z)]\}. \end{aligned} \quad (2.3-11)$$

上式の両辺に $\exp[i(\alpha_j x + \beta_j z)]$  ( $j = 1, 2$ )をかけ、ある時刻 $t$ において $z$ で積分すると、次の結合方程式を得る。

$$\frac{dA_1}{dx} = -i\kappa_{12} A_2 e^{-i\Delta\alpha x}, \quad (2.3-12)$$

$$\frac{dA_2}{dx} = -i\kappa_{21} A_1 e^{-i\Delta\alpha x}, \quad (2.3-13)$$

ここで、

$$\kappa_{12} = \frac{\pi n_1}{\lambda \cos \theta_1}, \quad (2.3-14)$$

$$\kappa_{21} = \frac{\pi n_1}{\lambda \cos \theta_2}, \quad (2.3-15)$$

$$\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_0 (\cos \theta_2 - \cos \theta_1) \quad (2.3-16)$$

である。ここで、式(2.3-12)と式(2.3-13)の導出では $\beta$ が以下の条件を満たしているものと仮定した。

$$\beta_2 = \beta_1 \pm K. \quad (2.3-17)$$

また、入射角 $\theta_1$ と回折角 $\theta_2$ は以下の式で表される。

$$\alpha_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_0 \cos \theta_1, \quad \alpha_2 = \frac{2\pi}{\lambda} n_0 \cos \theta_1, \quad (2.3-18)$$

$$\beta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_0 \sin \theta_1, \quad \beta_2 = \frac{2\pi}{\lambda} n_0 \sin \theta_1. \quad (2.3-19)$$

式(2.3-17)と式(2.3-19)から入射角 $\theta_1$ と回折角 $\theta_2$ の関係は以下の式で表される。

$$\sin \theta_2 = \sin \theta_1 \pm \frac{\lambda}{n_0 \Lambda}. \quad (2.3-20)$$

式(2.3-16)で表される $\Delta\alpha$ は位相の不整合量を表し、光波間のエネルギーの移行は $\Delta\alpha$ に依存する。図 2.3-2 に位相整合時( $\Delta\alpha = 0$ )と位相不整合時( $\Delta\alpha \neq 0$ )における運動量の変化を示す。

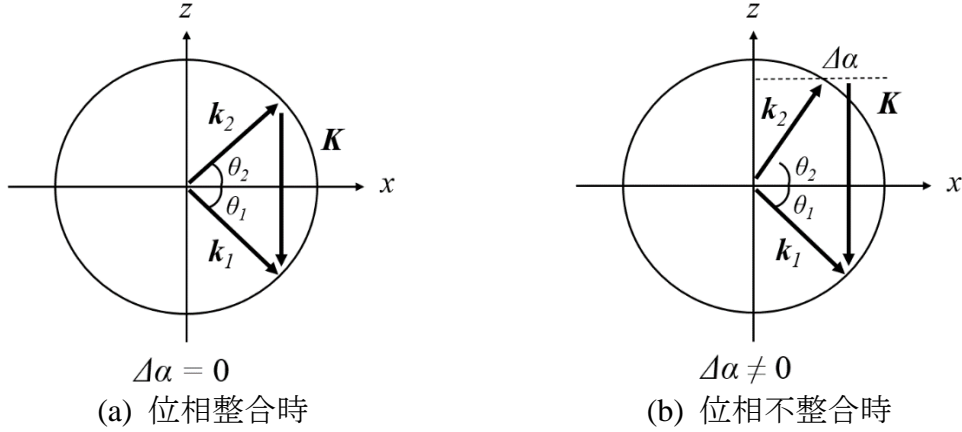


図 2.3-2 (a) 位相整合時( $\Delta\alpha = 0$ )と(b) 位相不整合時( $\Delta\alpha \neq 0$ )における運動量の変化

### 2.3.1 位相整合時

位相整合がとれている場合の光波間のエネルギーの移行を考える。位相整合は $\Delta\alpha = 0$ の場合に生じ、それは式(2.3-16)より $\cos \theta_2 = \cos \theta_1$ の場合である。このとき解 $\theta_2 = \theta_1$ は回折されない光に対応する自明の解であり、回折光を表すのは $\theta_2 = -\theta_1$ となる。このことから以下の式が得られる。

$$\theta_1 = -\theta_2 = \pm \sin^{-1} \left( \frac{\lambda}{2n_0 \Lambda} \right). \quad (2.3-21)$$

この角度はブラッグ角と呼ばれ、通常以下の式で表される。

$$\theta_B = \sin^{-1} \left( \frac{\lambda}{2n_0 \Lambda} \right). \quad (2.3-22)$$

このブラッグ入射角 $\theta_B$ に対して、結合方程式は以下のように書き直すことができる。

$$\frac{dA_1}{dx} = -ikA_2, \quad (2.3-23)$$

$$\frac{dA_2}{dx} = -i\kappa A_1, \quad (2.3-24)$$

ここで、結合係数 $\kappa$ について

$$\kappa = \frac{\pi n_1}{\lambda \cos \theta_B} \quad (2.3-25)$$

であたえられる連立微分方程式の解は以下の式となる。

$$A_1(x) = A_1(0) \cos \kappa x - iA_2(0) \sin \kappa x, \quad (2.3-26)$$

$$A_2(x) = A_2(0) \cos \kappa x - iA_1(0) \sin \kappa x, \quad (2.3-27)$$

ここで、 $A_1(0)$ と $A_2(0)$ は $z = 0$ における光波の振幅を表す。境界条件として光波が媒質に入射した直後は回折光が生じないため $A_2(0) = 0$ であり、式(2.3-26)及び式(2.3-27)は以下になる。

$$A_1(x) = A_1(0) \cos \kappa x, \quad (2.3-28)$$

$$A_2(x) = iA_1(0) \sin \kappa x, \quad (2.3-29)$$

ここで、光波の全エネルギーは保存されるため、以下のようなエネルギー保存則が成り立つ。

$$|A_1(x)|^2 + |A_2(x)|^2 = |A_1(0)|^2 \quad (2.3-30)$$

入射光が距離 $L$ だけ媒質中を進んだときに回折光へ移行する割合、すなわち回折効率 $\eta$ は式(2.3-30)より以下の式で表される。

$$\eta = \frac{I_{\text{diffracted}}}{I_{\text{incident}}} = \frac{|A_2(L)|^2}{|A_1(0)|^2} = \sin^2 \kappa L. \quad (2.3-31)$$

この式は Kogelnik の式[2.1]として知られており、位相整合時には光波間で完全なエネルギーの移行が起こり得ることがわかる。

### 2.3.2 位相不整合時

位相不整合がある場合の光波間のエネルギーの移行を考える。位相不整合は入射角がブラッグ角からわずかにずれた場合に起こる。このときの入射角を以下の式で表す。

$$\theta_1 = -\theta_B + \Delta\theta, \quad (2.3-32)$$

ここで、入射角のブラッグ角度 $\theta_B$ から微小のずれを $\Delta\theta$ とする。回折角 $\theta_2$ は式(2.3-20)のブラッグ条件を満たさなければならないため、以下の式で表される。

$$\theta_2 = \theta_B + \Delta\theta. \quad (2.3-33)$$

このとき、式(2.3-16)より位相不整合量 $\Delta\alpha$ は以下になる。

$$\Delta\alpha = -2k\Delta\theta \sin \theta_B = -K\Delta\theta, \quad (2.3-34)$$

ここで、 $k = 2\pi n_0/\lambda$ である。 $\Delta\alpha$ は $\Delta\theta$ に比例して変化することがわかる。位相不整合がある場合は、結合方程式を $\Delta\alpha \neq 0$ として解く必要がある。まず、式(2.2-23)の両辺に $\exp(i\Delta\alpha x)$ をかけると以下の式を得る。

$$e^{i\Delta\alpha x} \frac{dA_1}{dx} = -i\kappa_{12}A_2. \quad (2.3-35)$$

式(2.2-43)の両辺を $x$ について微分し、式(2.3-35)を用いると以下の微分方程式を得る。

$$A_1'' + i\Delta\alpha A_1' + \kappa^2 A_1 = 0, \quad (2.3-36)$$

ここで、 $\kappa^2$ は以下で与えられる結合係数の2乗である。

$$\kappa^2 = \kappa_{12}\kappa_{21} = \left(\frac{\pi n_1}{\lambda}\right)^2 \frac{1}{\cos\theta_1 \cos\theta_2}. \quad (2.3-37)$$

式(2.3-36)の一般解は以下のように表される。

$$A_1(x) = \exp\left(-i\frac{\Delta\alpha}{2}x\right) (C_1 \sin sx + C_2 \cos sx), \quad (2.3-38)$$

ここで、 $C_1$ と $C_2$ は定数であり、 $s$ は以下の式で与えられる。

$$s^2 = \kappa^2 + \left(\frac{\Delta\alpha}{2}\right)^2. \quad (2.3-39)$$

式(2.3-35)に式(2.3-38)を代入すると $A_2(x)$ の解は以下の式で与えられる。

$$\begin{aligned} A_2(x) = \exp\left(-i\frac{\Delta\alpha}{2}x\right) & \left[ \left(\frac{\Delta\alpha}{2\kappa_{12}}C_1 - \frac{is}{\kappa_{12}}C_2\right) \sin sx \right. \\ & \left. + \left(\frac{is}{\kappa_{12}}C_2 + \frac{\Delta\alpha}{2\kappa_{12}}C_1\right) \cos sx \right] \end{aligned} \quad (2.3-40)$$

ここで、 $C_1$ と $C_2$ は境界条件から求めることができる。 $x=0$ において単一入射の場合、すなわち $A_2(0)=0$ の場合には $C_1$ と $C_2$ は以下のようになる。

$$C_1 = i\frac{\Delta\alpha}{2s}A_1(0), \quad C_2 = A_1(0). \quad (2.3-41)$$

式(2.3-38)と式(2.3-40)にこれらの定数を代入すると以下の式が得られる。

$$A_1(x) = A_1(0) \exp\left(-i\frac{\Delta\alpha}{2}x\right) \left[ i\frac{\Delta\alpha}{2s} \sin sx + \cos sx \right], \quad (2.3-42)$$

$$A_2(x) = -iA_1(0) \exp\left(i\frac{\Delta\alpha}{2}x\right) \frac{\kappa_{21}}{s} \sin sx,$$

ここで、 $x$ 方向の全エネルギーは保存されるので以下の式が成り立つ。

$$|A_1(x)|^2 \cos\theta_1 + |A_2(x)|^2 \cos\theta_2 = |A_1(0)|^2 \cos\theta_1 \quad (2.3-43)$$

このとき回折効率 $\eta$ は以下の式で表される。

$$\eta = \frac{I_{\text{diffracted}}}{I_{\text{incident}}} = \frac{|A_2(L)|^2 \cos\theta_2}{|A_1(0)|^2 \cos\theta_1}, \quad (2.3-44)$$

ここで、式(2.3-12)、式(2.3-13)、式(2.3-37)および式(2.3-42)を用いると $\eta$ は以下の式のように表せる。

$$\eta = \frac{\kappa^2}{\kappa^2 + \left(\frac{\Delta\alpha}{2}\right)^2} \sin^2 \left\{ \kappa L \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta\alpha}{2}\right)^2} \right\}. \quad (2.3-45)$$

上式を見ると、 $\Delta\alpha \neq 0$ では $\eta$ は1とならないことがわかる。つまり、位相不整合時には光波間のエネルギーの移行が完全に行われぬ。また、式(2.3-34)と式(2.3-45)から $\eta$ の最大値は以下ようになる。

$$\eta = \frac{1}{1 + \left(\frac{K\Delta\theta}{2\kappa}\right)^2} \quad (2.3-46)$$

$\eta$ の最大値が 1/2 に低下するのは、次式で与えられるブラッグ角のずれが生じる場合である。

$$\Delta\theta \left( = \Delta\theta_{\frac{1}{2}} \right) = \frac{2\kappa}{K} = \frac{\kappa\Lambda}{\pi}. \quad (2.3-47)$$

これはブラッグ回折の開口角と見なすことができる。図 2.3-3 に $\eta$ と位相不整合量の関係を示す。この時、 $\kappa L = 1$ 、 $n_0 = 1.5$ 、 $n_1 = 1 \times 10^{-4}$ 、 $\lambda = 0.532 \mu\text{m}$ 、 $\Lambda = 1.0 \mu\text{m}$ とし、式(2.3-22)および式(2.3-25)より $\kappa = 6.0 \text{ cm}^{-1}$ となる。

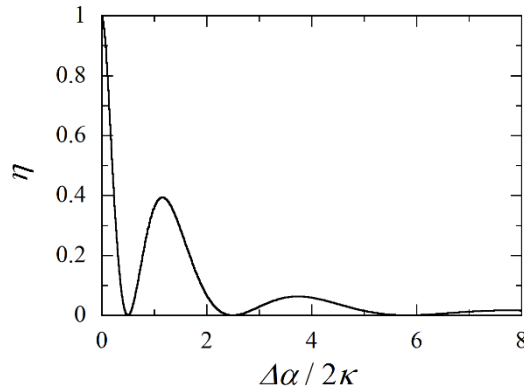


図 2.3-3 透過型体積格子における $\eta$ と位相不整合量の関係

位相不整合はブラッグ角度のずれだけでなく波長のずれによっても生じる。入射角を次のように $\theta_B$ に固定した場合について考える。

$$\sin \theta_2 = -\frac{\lambda_0}{2n_0\Lambda} + \frac{\lambda}{n_0\Lambda}, \quad (2.3-48)$$

$$\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda. \quad (2.3-49)$$

式(2.3-48)と式(2.3-49)を用いて回折角 $\theta_2$ は以下の式で与えられる。

$$\sin \theta_2 = \frac{\lambda_0}{2n_0\Lambda} + \frac{\Delta\lambda}{n_0\Lambda}. \quad (2.3-50)$$

$\Delta\lambda (\ll \lambda_0)$ では $\theta_2$ は以下の式で近似できる。



$$\theta_2 = \theta_B + \frac{\Delta\lambda}{n_0\Lambda \cos \theta_B} \quad (2.3-51)$$

上式より入射角を固定しても波長離長が生じることにより回折角も $\theta_B$ からずれることが分かる。その結果、以下の運動量の不整合が生じる。

$$\Delta\alpha = -\frac{\pi}{\Lambda} \cdot \frac{\Delta\lambda}{n_0\Lambda \cos \theta_B}. \quad (2.3-52)$$

式(2.3-52)から、波長のずれ $\Delta\lambda$ が生じることにより運動量の不整合 $\Delta\alpha$ が発生し、図 2.3-3 で示されるような $\eta$ の減少が発生することがわかる。

## 2.4 反射型体積ホログラフィック格子における光波の伝搬

図 2.4-1 に示すような媒質面に対して傾斜のない反射型格子について考える[2.5]。

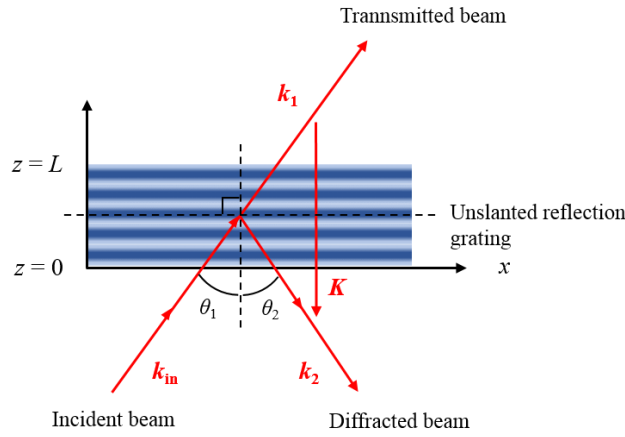


図 2.4-1 媒質面に対して傾斜のない反射型格子

この場合、媒質が $x$ と $y$ の両方向に均質であるため、境界条件は $\alpha_1 = \alpha_2$ となり、入射角 $\theta_1$ および回折角 $\theta_2$ について $\theta_1 = \theta_2$ であることを意味する。モードの振幅 $A_1$ と $A_2$ は $z$ のみの関数となる。これらを考慮すると、電場は以下の式で表される。

$$E = \{A_1(z) \exp[i(\omega t - \beta_1 z)] + A_2(z) \exp[i(\omega t - \beta_2 z)]\} \exp(-i\alpha x), \quad (2.4-1)$$

ここで、 $\beta_1$ と $\beta_2$ は波数ベクトルの $z$ 成分であり、 $\alpha$ は格子の波面に平行な波数ベクトル成分である。

式(2.3-23)と式(2.3-24)を導出した手順と同様にして、以下の結合方程式が得られる。

$$\frac{dA_1}{dz} = -ikA_2 e^{-i\Delta\beta x}, \quad (2.4-2)$$

$$\frac{dA_2}{dx} = -ikA_1 e^{i\Delta\beta x}, \quad (2.4-3)$$

ここで、

$$\Delta\beta = \beta_2 - \beta_1 \pm K. \quad (2.4-4)$$

$$\kappa = \frac{\pi n_1}{\lambda \sin \theta_1}. \quad (2.4-5)$$

式(2.4-2)と式(2.4-3)より二つの光波の間でエネルギーは連続的に移行していくための条件は $\Delta\beta = 0$ 、つまり、次式が成り立つことである。

$$\beta_2 = \beta_1 \pm K. \quad (2.4-6)$$

さらに、 $\theta_2 = -\theta_1$ 、式(2.3-18)と式(2.3-19)を用いると式(2.4-6)の条件は次のように表される。

$$\frac{4\pi}{\lambda} n_0 \sin \theta_1 = \pm K. \quad (2.4-7)$$

### 2.4.3 位相整合時

$\Delta\beta = 0$ のとき、結合方程式は以下のようになる。

$$\frac{dA_1}{dz} = -i\kappa A_2. \quad (2.4-8)$$

$$\frac{dA_2}{dz} = i\kappa A_1. \quad (2.4-9)$$

$$\kappa = \frac{2\pi n_1 n_0 \Lambda}{\lambda}, \quad (2.4-10)$$

ここで、 $\theta_1 = 0$ を仮定している。また式(2.4-8)と式(2.4-9)を積分し、境界条件 $A_2(L) = 0$ を満たす解は以下のように表される。

$$A_1(z) = A_1(0) \frac{\cosh \kappa(z - L)}{\cosh \kappa L}, \quad (2.4-11)$$

$$A_2(z) = iA_1(0) \frac{\sinh \kappa(z - L)}{\cosh \kappa L}. \quad (2.4-12)$$

$z$  方向のパワーは保存されるので、次式が成り立つ。

$$|A_1(z)|^2 - |A_2(z)|^2 = \frac{|A_2(0)|^2}{\cosh^2 \kappa L}. \quad (2.4-13)$$

これは $z$  方向の小委のパワー密度が保存されることを意味している。

回折効率 $\eta$ は次式で与えられる。

$$\eta = \frac{|A_2(0)|^2}{|A_1(0)|^2} = \tanh^2 \kappa L. \quad (2.4-14)$$

上式から、 $\eta$  は $\kappa L$  の増加関数であり、 $\kappa L$  が非常に大きくなると 1 に近づくことがわかる。図 2.4-2 に二つの光波のパワーを $z$  の関数として示す。

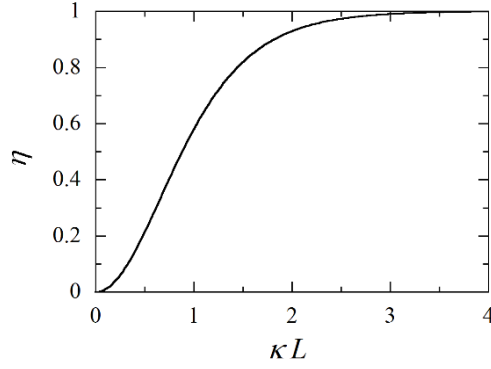


図 2.4-2 反射型格子の $\eta$  と $\kappa L$ の関係

#### 2.4.4 位相不整合時

境界条件 $A_2(L) = 0$ を満たす結合方程式の解は以下の式で与えられる。

$$A_1(z) = A_1(0) \exp\left(-i\frac{\Delta\beta}{2}z\right) \left[ \frac{s \cosh s(L-z) - i\frac{\Delta\beta}{2} \sinh s(L-z)}{s \cosh sL - i\frac{\Delta\beta}{2} \sinh sL} \right], \quad (2.4-15)$$

$$A_2(z) = A_1(0) \exp\left(i\frac{\Delta\beta}{2}z\right) \left[ \frac{-i\kappa \sinh s(L-z)}{s \cosh sL - i\frac{\Delta\beta}{2} \sinh sL} \right], \quad (2.4-16)$$

$$s^2 = |\kappa|^2 - \left(\frac{\Delta\beta}{2}\right)^2. \quad (2.4-17)$$

パワーの結合が $\Delta\beta = 0$ で最大になることが上式から分かる。相互作用長 $L$  までの範囲で移行するパワーの割合、つまり回折効率 $\eta$  は次式で与えられる。

$$\eta = \frac{|A_2(0)|^2}{|A_1(0)|^2} = \frac{\kappa^2 \sinh^2 sL}{s^2 \cosh^2 sL + \left(\frac{\Delta\beta}{2}\right)^2 \sinh^2 sL}. \quad (2.4-18)$$

式(2.3-18)のグラフを図 2.4-3 に示す。

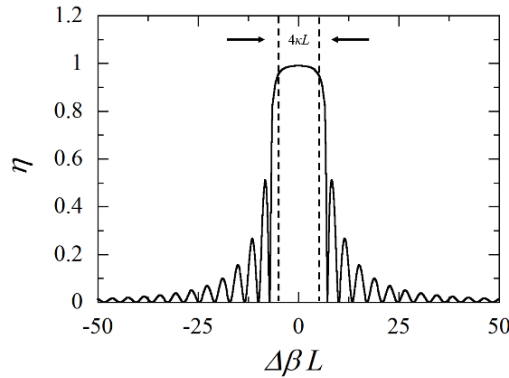


図 2.4-3 位相不整合時の $\eta$ の Bragg 角離調特性

ここで、 $\kappa L = 3$ 、 $n_0 = 1.5$ 、 $n_1 = 3 \times 10^{-2}$ 、 $\lambda = 0.532 \mu\text{m}$ 、 $\Lambda = 0.2 \mu\text{m}$ 、 $L = 15 \mu\text{m}$ とした。なお、図 2.4-3 において点線で示した $|\Delta\beta| < 2\kappa$ の領域は式(2.4-15)と式(2.4-16)より入射波が指数関数的に減衰するため、阻止帯域と呼ぶ[2.5]。

また、式(2.4-4)と $\theta_2 = -\theta_1$ より運動量の不整合量 $\Delta\beta$ は次式で与えられる。

$$\Delta\beta = -2\beta_1 \pm K. \quad (2.4-19)$$

$\theta_1 > 0$ では位相整合は $2\beta_1 = K$ で生じるので、 $\Delta\beta$ は次式で与えられる。

$$\Delta\beta = \frac{2\pi}{\Lambda} - \frac{4\pi}{\lambda} n_0 \sin \theta_1. \quad (2.4-20)$$

上式から $\Delta\beta$ は入射角 $\theta_1$ と波長離長に依存することが分かる。つまり、入射角と波長のだけがずれても運動量の不整合が生じる。

## 2.4.5 ホログラフィック格子の傾斜の影響

図 2.4-4 に示すような傾斜のある反射型体積格子に光波が入射した場合について考える。

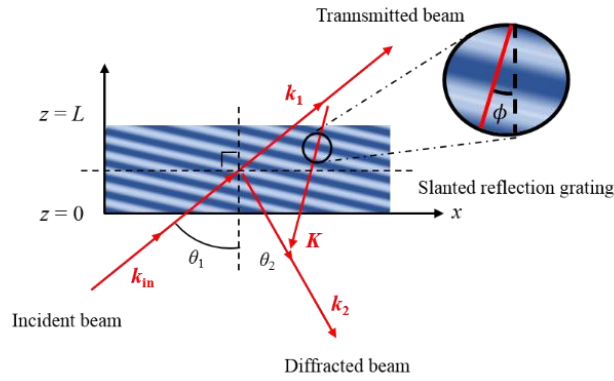


図 2.4-4 媒質面に対して傾斜のある反射型格子

媒質がいずれの方向にも均一ではないため、入射角 $\theta_1$ および回折角 $\theta_2$ について $\theta_1 \neq -\theta_2$ であることを意味する。ここでまず、格子の傾斜の指標を定義する。格子ベクトル $\mathbf{K}$ と $z$ 軸が成す角度を格子の傾きを $\phi$ とする。 $\mathbf{K}$ は位相整合時の $\theta_1$ 、 $\theta_2$ をそれぞれ $\theta_{01}$ 、 $\theta_{02}$ とし次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \mathbf{K} = (x, z) &= \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 \\ &= (k \cos \theta_{01} - k \cos \theta_{02}, k \sin \theta_{01} + k \sin \theta_{02}), \end{aligned} \quad (2.4-21)$$

ここで、 $\mathbf{k}_1$ と $\mathbf{k}_2$ のそれぞれの $z$ 成分を $c_R$ 、 $c_S$ とする。 $c_R$ 、 $c_S$ は次式で表すことができる。

$$c_R = \frac{k_1}{\beta_1} = \sin \theta_1, \quad (2.4-22)$$

$$c_S = \frac{k_2}{\beta_2} = \sin \theta_1 - \frac{\lambda}{n_0 \Lambda} \cos \phi, \quad (2.4-23)$$

Kogelnik の結合波理論[2.1]によると傾斜のある反射型体積格子からの回折効率 $\eta$  は信号波に回折される入射光パワーの割合と定義され、次式で与えられる。

$$\eta = \frac{\sinh^2(v^2 - \xi^2)^{\frac{1}{2}}}{\sinh^2(v^2 - \xi^2)^{\frac{1}{2}} + \left(1 - \frac{\xi^2}{v^2}\right)}, \quad (2.4-24)$$

ここで $v$ と $\xi$ は式を簡略化するためであり、それぞれ次のように定義される。

$$v = \frac{i\pi n_1 L}{\lambda(c_R c_S)^{\frac{1}{2}}}, \quad (2.4-25)$$

$$\xi = \frac{-\Delta\theta K \sin(\phi - \theta_{01})L}{2c_S}. \quad (2.4-26)$$

位相整合時について考えると、 $\Delta\theta = 0$  なので $\xi$ は 0 となる。よって $\eta$  は式(2.4-24)を用いて次式を得る。

$$\eta = \frac{\sinh^2 v}{\sinh^2 v + 1} = \tanh^2 v, \quad (2.4-27)$$

上式から、 $\eta$  は $v$ の増加関数であり、 $v$ が大きくなると 1 に近づくことがわかる。

また、位相不整合がある場合について考えると、 $\eta$  は式(2.4-24)に示す通りであり、 $v$ が大きくなると同時に $\xi$ が小さくなると $\eta$ は 1 に近づくことが分かる。図 2.4-5 に種々の $v$ の値における $\eta$ の入射角依存性のグラフを示す。図 2.4-5 より $v$ の増加、すなわち屈折率の振幅 $n_1$ もしくは相互作用長 $L$ の増加に伴って、 $\eta$ および Bragg 角の許容度が増大していくことがわかる。

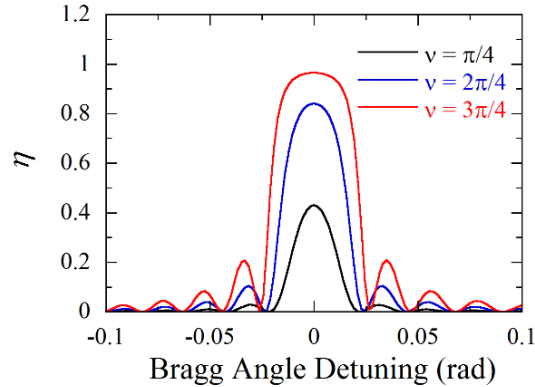


図 2.4-5 種々の $v$ における $\eta$ の Bragg 角離調特性

## 参考文献

- [2.1] H. Kogelnik, Bell Sys. Tech J. **48** 2909 (1969).
- [2.2] O. Painter, R. K. Lee, A. Scherer, A. Yariv, J. D. Dapkus, and I. Kim, Science. **284**, 1819 (1999).
- [2.3] V. Berger, Phys. Rev. Lett. **81**, 4136 (1998).
- [2.4] J. C. Knight, J. Broeng, T. A. Birks, and P St. J. Russell, Science. **282**, 1476 (1998).
- [2.5] Poch Yeh 著, 富田康生・北山研一 訳, 「フォトリフラクティブ非線形光学」, (丸善, 1995).
- [2.6] S. John, Phys. Rev. Lett. **58**, 2486 (1987).

## 第3章 光重合性ナノ微粒子-ポリマーコンポジット

### 3.1 概要

光重合性ナノ微粒子-ポリマーコンポジット (NPC) とは、光重合性モノマーと光に対して不活性なナノメートルサイズの物質 (ナノ微粒子) を分散させた二成分系フォトポリマーの一種である[3.1]。この NPC に対して二光束干渉露光を行うことで、露光中に光重合性モノマーとナノ微粒子の物質移動が生じる。その結果、形成されたポリマーとナノ微粒子の密度分布が生じ、格子構造が形成される。NPC はホログラフィック回折光学素子、ホログラフィックデータストレージ (HDS)、狭帯域光学フィルター、光インターコネク、導波路カプラー、フォトニック結晶、ヘッドマウントディスプレイなど様々な応用が期待される[3.2-3.11]。

### 3.2 格子形成のメカニズム

NPC による格子形成はモノマーとナノ微粒子における化学ポテンシャルを考慮することで理解できる。混合物の成分 (モノマー、ポリマー、ナノ粒子) 間の相互作用を無視すると、混合物の  $i$  番目の成分の化学ポテンシャル  $\mu_i$  は次式で表せる[3.12]。

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln \left( \frac{N_i}{\sum_j N_j} \right) \quad (3.2-1)$$

ここで、 $\mu_i^0$  は純粋な  $i$  番目の成分の化学ポテンシャル、 $N_i$  は  $i$  番目の成分の数密度、 $k_B T$  は熱エネルギーである。熱力学的平衡下では、 $\mu_i$  は混合物のどこでも一定である。例えば、図 3.3-1 (a) に示すように、光重合が可能なモノマーにナノ微粒子が均一に分散しているとする。干渉光のように空間的に不均一な光照射を行うと、明部では開始剤によりフリーラジカルが生成され、ラジカルとモノマーの反応により明部でのモノマーの重合が発生する。式(3.2-1)から明らかなように、このような重合反応は、明部でモノマーの化学ポテンシャルを低下させ、暗部から明部へのモノマーの拡散を促す。一方、光に不活性なナノ微粒子は消費されず、モノマーの消費によりナノ微粒子の化学ポテンシャルが明部で増加するため明部から暗部への逆拡散が発生し、モノマーとナノ微粒子の相互拡散が発生する。その結果として図 3.3-1 (b) に示すように、形成されたポリマーとナノ粒子の間の密度分布に  $180^\circ$  の位相シフトが生じ、ポリマーとナノ微粒子の繰り返し構造が形成される。そしてポリマーとナノ微粒子の屈折率が異なることにより、物質内部に格子構造が形成される屈折率格子となる。

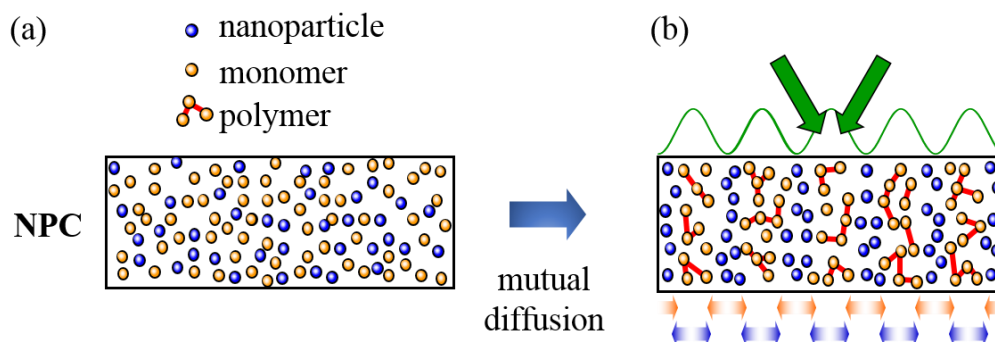


図 3.2-1 NPC によるホログラフィック格子形成の模式図。(a)は露光前の状態を示し、モノマーとナノ微粒子が均一に分散されている。(b)は露光後の状態を示し、干渉光の照射によりモノマーとナノ微粒子が相互拡散してポリマーとナノ微粒子の二層構造が形成される。

### 3.3 種々の重合反応

分子量がおよそ $10^4$ 以上で、主鎖がほぼ共有結合でできている化合物を一般に高分子化合物[3.13]と呼ぶ。高分子は1種または数種の基準構成単位が繰り返し結合することにより形成され、その構成単位の最小単位はモノマー(単量体)と呼ばれる。それらモノマーが重合して分子量が大きくなり、分子量が $10^4$ 以下のものはオリゴマー(低重合体)と呼ばれる。さらに、オリゴマーが重合し、分子量が $10^4$ 以上となったものはハイポリマー(高重合体)と呼ばれる。これら重合体は一般的にモノマーに対してポリマー(重合体)と呼ばれる。

重合は、反応形態によって連鎖重合反応と逐次重合反応に大別される。連鎖重合反応とは、まずモノマー同士が重合することで生長ラジカルを形成し、その生長ラジカルとモノマーが連鎖的に重合し、最終的に高分子量のポリマーを生成する反応である。これに対し、逐次重合反応とは、まずモノマー同士が重合することで低分子量のオリゴマーを形成し、次にそれら低分子量のオリゴマー同士が逐次的に重合し、高分子量のポリマーを生成する反応である。図 3.4-2 に重合の分類を示す。本論文で用いたモノマーの重合反応は連鎖重合反応のラジカル重合である。以降、この重合過程について説明する。



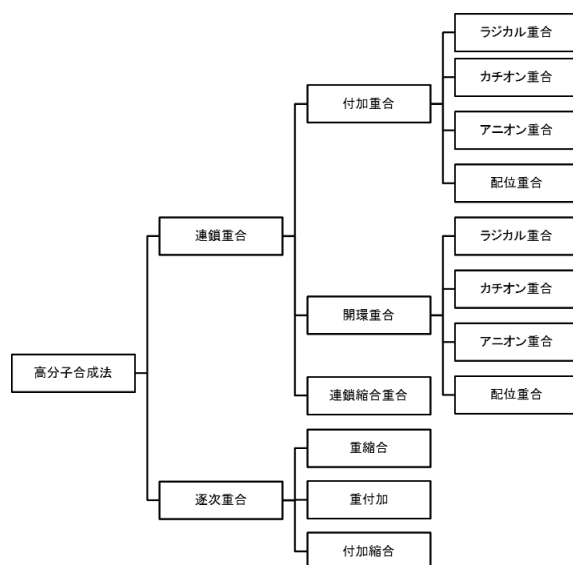


図 3.3-1 重合の分類

### 3.3.1 ラジカル連鎖重合反応

ラジカルとは、不対電子を有する化学種のことである。ラジカルは光や熱などのエネルギーによって分子中の共有結合が切れることによって生じる。ラジカルは反応性に富み、他のラジカルや安定な分子と速やかに反応する。このラジカルを反応活性種とする重合はラジカル重合反応と呼ばれる。本論文で述べるアクリレート(メタクリレート)モノマーの重合反応はこれに当たる。ラジカル重合は、開始反応、生長反応、停止反応、連鎖移動反応の4つの素反応に分けられる[3.14]。

#### a 開始反応

光や熱のエネルギーにより重合開始剤が分解され、ラジカルが生成されることによって重合が開始する。そして、生成したラジカルがモノマーと反応することによってラジカルを生成する。これを開始反応と呼び、重合開始剤をI、一次ラジカルをR・、モノマーをMとすると、開始反応は以下の反応式で表される。



#### b 生長反応

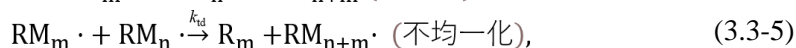
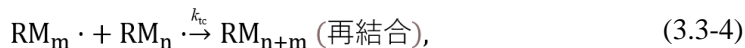
生長反応は、開始反応によって生成した生長ラジカル  $RM\cdot$  が次々に他のモノマーと反応し、その分子量を増やしていく反応である。生長反応は以下の反応式で表される。



#### c 停止反応

停止反応は、生長ポリマーラジカルが安定な結合を持ったポリマーに変化する反応で

ある。2 分子の生長ポリマーラジカル同士の反応で行われる 2 分子停止反応であり、再結合と不均一化の 2 つの機構がある。再結合と不均一化による停止反応は以下の反応式で表される。

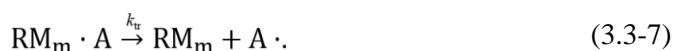


ここで、再結合は分解の逆反応であり、不飽和電子が互いに共有されて新しい結合が作られて 1 つの高分子になる。一方で、不均一化は 1 つのポリマーラジカルから水素ラジカル  $\text{H} \cdot$  が引き抜かれて他のポリマーラジカルと結合する反応であり、不飽和末端を持つポリマーと飽和末端を持つポリマーの 2 分子が生成される。また、その反応速度レート  $k_t$  は以下の式で表される。

$$k_{tc} + k_{td} = k_t. \quad (3.3-6)$$

#### d 連鎖移動反応

連鎖移動反応とは、生長ラジカルが不活性化するもう 1 つの要因であり、生長ラジカルが周囲に存在する化合物から水素を引き抜く反応である。生長ラジカルに水素が引き抜かれた化合物は新たに重合を開始する。連鎖移動反応が起こった場合、生成するポリマーの分子量は低下する。連鎖移動反応は以下の反応式で表される。



### 3.4 形成されるホログラムの分類と応用

ホログラフィー (holography) とは、ギリシア語での「全体 (holos)」と「書き留める (graphen)」を組み合わせた「全ての情報を記録する」という意味で作られた造語である。3 次元物体への光学的記録と再生には、光波の振幅情報だけではなく位相、すなわち位置情報も記録する必要がある。1948 年にハンガリーの物理学者 Dennis Gabor が、物体光と参照光を干渉させることにより干渉光強度パターンに物体光の移送情報を付与することで 3 次元物体への記録と再生を可能とした[3.15]。それ以降実用化に向けて様々な研究がなされ[3.16-3.18]、現在ではホログラフィーは様々な分野で用いられるようになった。

このホログラフィーに用いられる材料の一つがフォトポリマーであり、本研究対象である NPC もフォトポリマーの一種である。フォトポリマーは一般的に光重合性モノマー、光不活性な他の材料、光重合開始剤から構成されている。この系に二光束干渉露光を行うことで、3.2 節で前述した反応が発生し、ポリマー領域と光不活性材料領域が周期的に並んだ構造となりホログラムが形成される。交互に並んだポリマー領域と光不活性材料領域の屈折率差が大きいほど、高屈折率変調のホログラムを得ることが出来る。本節ではホログラフィーの原理およびその分類、そして主な応用例の一つであるヘッドマウントディスプレイへの応用について説明する。

### 3.4.1 ホログラフィーの原理

ホログラフィーに用いられる配置図は様々あるが、ここではオフアキシス配置を例として述べる。図 3.4-1(a)にホログラムの記録時の様子、図 3.4-1(b)に読み出し時の様子を示す[3.19]。

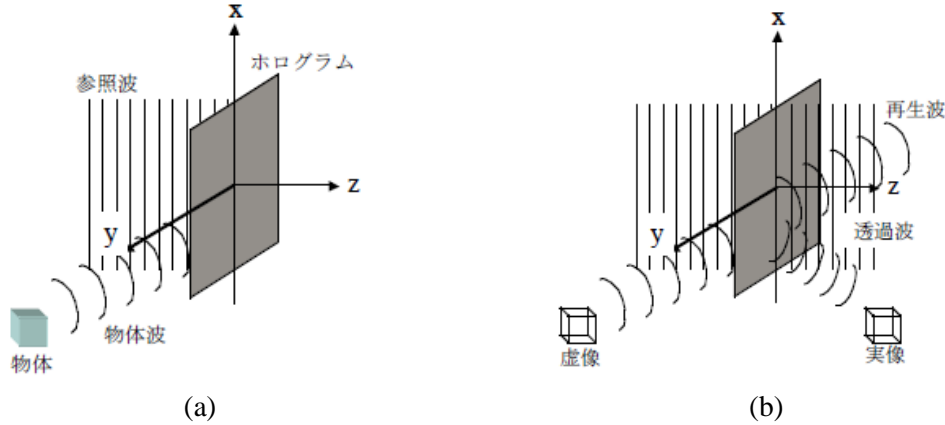


図 3.4-1 ホログラムの記録と読み出しの様子。(a) は記録時、(b) 読み出し時の様子。

図 3.4-1 おいて、 $z = 0$ での物体波の複素振幅を以下のように表す。なお、簡単化のためにここでの参照波は平面波とする。

$$E_0(x, y) = |E_0(x, y)| \exp(i\phi_0), \quad (3.4-1)$$

$$E_r(x, y) = |E_r(x, y)| \exp(i\phi_r). \quad (3.4-2)$$

式(3.4-1)と式(3.4-2) から、 $xy$ 平面における物体光と参照光による干渉強度は次式で表すことができる。

$$\begin{aligned} I(x, y) &\propto |E_0(x, y) + E_r(x, y)|^2 \\ &= E(x, y)E^*(x, y) \\ &= |E_0|^2 + |E_r|^2 + E_0E_r^* + E_0^*E_r \\ &= |E_0|^2 + |E_r|^2 + 2|E_0||E_r|\cos(\phi_r - \phi_0). \end{aligned} \quad (3.4-3)$$

式(3.4-3)の三項目より、ホログラムには物体光と参照光の強度分布と二光の相対的な位相分布が記録されることが分かる。このように物体波の複素振幅情報が式(3.4-3)で与えられるような干渉パターンに比例した形で媒質の光吸収、もしくは屈折率の変化として記録される。ホログラムとして記録された物体波の複素振幅情報は、記録に用いた参照光を読み出し光として用いることによって再生可能である。式(3.4-3)の干渉パターンが複素透過率 $t(x, y)$ に比例するように処理したホログラムを同一参照光で照射すると、そこからの複素振幅は以下ようになる。

$$\begin{aligned} E(x, y) &\propto (|E_0|^2 + |E_r|^2 + E_0E_r^* + E_0^*E_r)E_r \\ &= (|E_0|^2 + |E_r|^2)E_r + |E_r|^2E_0 + E_0^*E_r^2. \end{aligned} \quad (3.4-4)$$

ここで、式(3.4-4)の右辺一項目は、物体波によって振幅の変調を受けた参照波の透過成分を表している。また二項目は物体波の複素振幅に比例した成分であり、記録した情報

が虚像として再生されていることを表す。三項目では虚像に対し位相が反転した実像を表している。

### 3.4.2 平面ホログラムと体積ホログラム

ホログラムは記録媒体の膜厚や記録方法によっていくつかに分類される。感光体の膜厚による分類として、膜厚が干渉縞間隔と同程度から 10 倍程度の薄いホログラム（平面ホログラム）と、3 次元的に干渉パターンが形成される厚いホログラム（体積ホログラム）がある[3.19]。これらを大別する指標に以下の $Q$ パラメータが用いられる[3.20]。

$$Q = \frac{2\pi\lambda d}{n\Lambda^2}, \quad (3.4-5)$$

$\lambda$ は読み出し光の波長、 $d$ はホログラム膜厚、 $n$ は媒質の平均屈折率、 $\Lambda$ は干渉縞の格子間隔を表している。 $Q > 10$ の場合には体積ホログラム、 $Q < 1$ の場合には平面ホログラムと考えることが出来る。

平面ホログラムと体積ホログラムの違いによる特性の差異を述べるにあたって、媒質の屈折率が間隔の周期で変化するような平面屈折率格子について考えてみる。簡単に、この屈折率格子を半透明な鏡面群が間隔 $\Lambda$ で周期的に分布しているものとみなすと、図 3.4-2 のようになる。

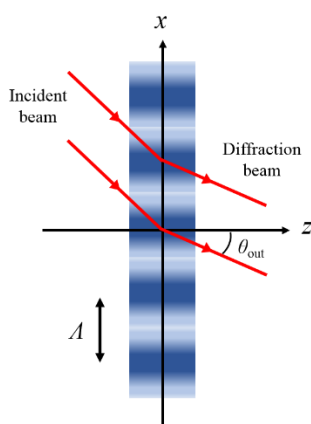


図 3.4-2 平面屈折率格子による光の回折

まず、平面ホログラムについて考える。このとき、媒質の膜厚が入射光の横方向の広がり（図 3.4-2 の  $z$  軸方向）に対して十分薄いものとする。入射した光は各々の格子により一部は反射されると同時に回折が起こり、各回折光成分は一般に入射角 $\theta_{in}$ と異なる角度 $\theta_{out}$ で出射する。このような反射回折光同士が互いに強め合う条件は光路差が光の波長 $\lambda$ の整数倍になるときであり、

$$(\sin\theta_{out} - \sin\theta_{in}) = m \frac{\lambda}{n} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots), \quad (3.4-6)$$

で表される。またこの式(3.4-6)より、任意の入射角に対して高次の回折光が同時に存在

することもわかる。このように薄い格子からの回折が周期的な屈折率分布を持つ媒質から生じる場合はラマン・ナス回折と呼ばれ、その様子を図 3.4-3(a)に示す。平面ホログラムでは高次の回折が生じるために、読み出し光の入射角に対して広い許容角度範囲で再生が可能になる。その一方で回折効率 $\eta$ があまり大きくならないという欠点もある。

次に、体積型ホログラムについて考える。体積ホログラムは平面ホログラムの場合とは異なり、媒質の膜厚が入射光の横方向に比べて十分厚いために鏡面群は膜厚方向に無限に広がっていると考えることができ、回折の影響を無視することができるために鏡面群で光波の反射角と入射角の大きさが正確に等しくなる( $\theta_{\text{out}} = -\theta_{\text{in}}$ )。そのため、特定の入射角に対してただ一つの回折光しか生じない。この場合に格子群で鏡面反射する光波同士が強め合う条件は、式(3.4-6)で $\theta_{\text{in}} = -\theta_{\text{out}} \equiv \theta_B$ かつ $m = -1$ として、

$$2\Lambda \sin \theta_B = \frac{\lambda}{n}, \quad (3.4-7)$$

で表される。この条件はブラッグ条件として知られ、 $\theta_B$ はブラッグ角と呼ばれる。また、このような回折をブラッグ回折といい、その様子を図 3.4-3(b)に示す。体積ホログラムでは高次回折が生じないため高い屈折率を得ることができる。しかし、体積ホログラムではブラッグ条件を満足する必要があるために、読み出し光はホログラム作製時の参照光と同じ方向から入射させる必要がある。

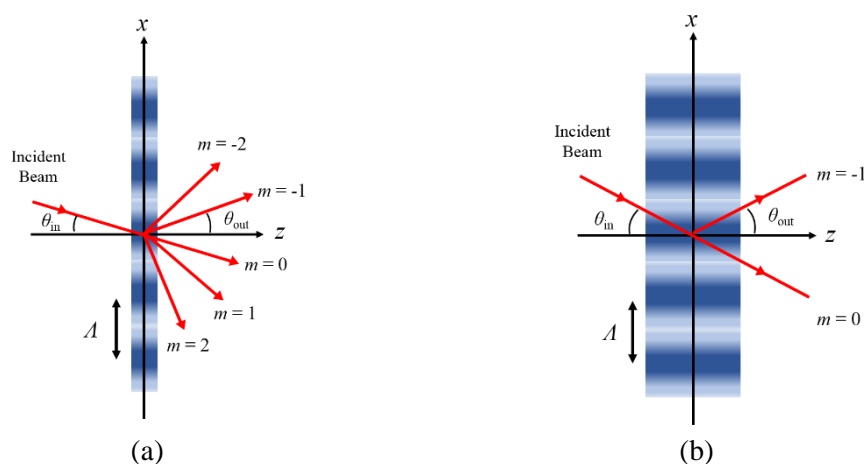


図 3.4-3 ホログラムの回折の様子。(a)は平面型ホログラムにおけるラマン・ナス回折、(b)は体積型ホログラムにおけるブラッグ回折の様子を表している。

### 3.4.3 透過型ホログラムと反射型ホログラム

図 3.4-4 に示すように記録材料に対する物体光と参照光の入射方向の違いから透過型と反射型に分類される[3.16]。図 3.4-4 (a)に示すように、参照波と物体波が感光体面に対して同一方向から入射して記録する場合には透過型ホログラムとなる。一方、図 3.4-4(b) に示すような参照波と物体波が互いに反対方向から感光体面に入射させて記録する場合反射型ホログラムとなる。

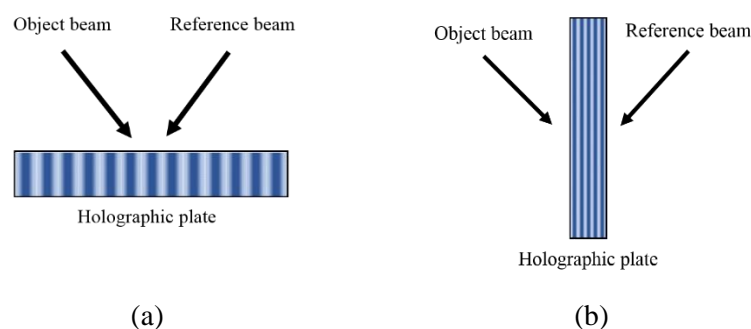


図 3.4-4 透過型および反射型ホログラムの分類。(a)は透過型ホログラム、(b)は反射型ホログラムを表している。

そして各々形成された格子に対して参照光を入射した際の回折光の様子を図 3.4-5 に示す。透過型における回折光は図 3.4-5(a)に示すように感光体面に対して参照光と反対方向に伝搬する。一方、透過型における回折光は図 3.4-5(b)に示すように感光体面に対して参照光と同じ方向に伝搬する。

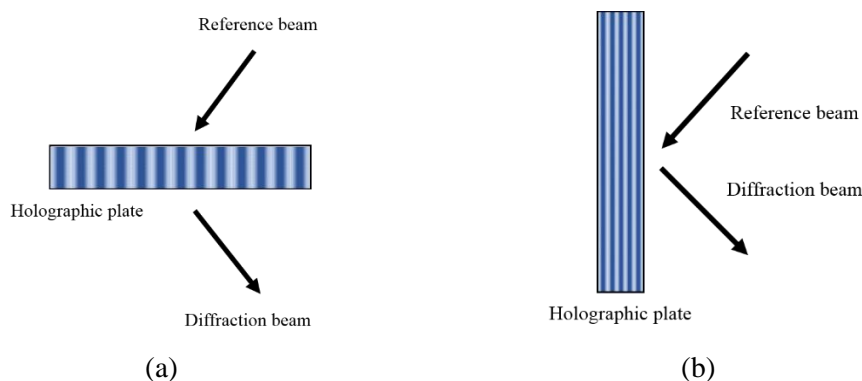


図 3.4-5 透過型および反射型ホログラムの回折方向の違い。(a)は透過型ホログラム、(b)は反射型ホログラムを表している。

### 3.4.4 ヘッドマウントディスプレイ (HMD) への応用

NPC は材料および波長選択性、加工方法などから様々な用途での応用が期待、実用化されており、例えばホログラフィックデータストレージ(HDS)[3.22]や中性子ビームの制御を行う回折素子[3.23]などが挙げられる。本研究ではとりわけヘッドマウントディスプレイ(HMD)[3.24]への応用を念頭に研究を進めているため、その HMD の構造と NPC の応用について以下に簡潔に記す。

図 3.4-6 に HMD の内部構造を示す[3.25]。図 3.4-6 に示した内部構造のうち、NPC は Micro-display から照射された光を制御する光学素子である HOE(holographic optical element)への応用が期待される。図 3.4-6 の構造を例にその仕組みを説明する。Micro-display から出射する映像光はレンズにより平行状態となり 1 番目の HOE に入射する。すると HOE により回折が発生して導波路内部を全反射により伝搬する。そして 2 番目

の HOE に到達した映像光はデバイス装着者の目の方向へ回折され、映像を認識することができる。高性能な HMD の実現のためには、広い Bragg 許容度と高い回折効率の両立、光の三原色 RGB でのホログラフィック記録と再生などが要求される。

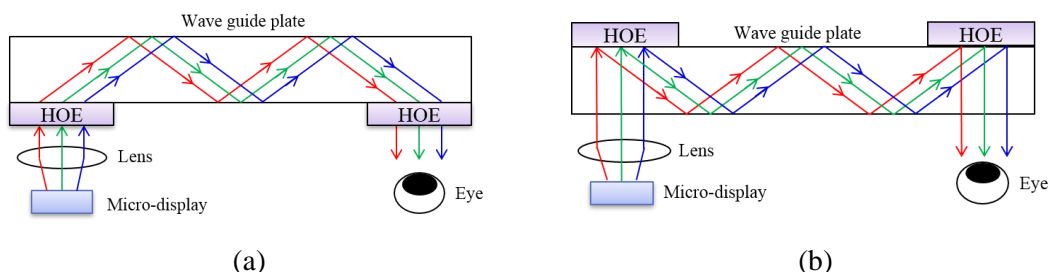


図 3.4-6 HMD の内部構造。(a)は透過型 HOE 内蔵時、(b)は反射型 HOE 内蔵時の構造を表している。

### 3.5 ホログラフィック記録特性

NPC を応用する際、その性能を定量的に評価する必要がある。本節では評価に用いられる性能指標の定義とその要求値について説明する。

#### 3.5.1 屈折率変調振幅

3.2 節で示したように、屈折率格子が形成されることによって NPC フィルムは回折格子として働く。その格子形成に伴う屈折率分布の変化の様子を図 3.5-1 に示す。図 3.5-1(a)の各物質が一様に分散された状態では屈折率も一定であったのに対し、露光後の図 3.5-1(b)の状態ではモノマー層とナノ微粒子層の屈折率の差によって波形の屈折率分布が得られる。この波形の振幅を屈折率変調振幅( $\Delta n$ )と呼ぶ[3.26, 3.27]

また、NPC を HMD に応用する際には広い視野角と高輝度であることが要求される。つまり、NPC ホログラムは広い Bragg 許容度を持ち、かつ高い回折効率であることが必要である。そのためには、NPC ホログラムの厚さ  $10\mu\text{m}$  程度の薄さと 100% 近い回折効率が求められる。反射型格子における Bragg 角からの許容角度ずれ  $\Delta\theta_B$  について考えると、 $\Delta\theta_B$  は屈折率変調振幅  $\Delta n$  を用いて次式で表される。

$$\Delta\theta_B = \Delta n \cdot \frac{\Lambda}{\lambda \sqrt{1 - (\lambda/2n\Lambda)^2}}, \quad (3.5-1)$$

ここで、 $\lambda$  は記録波長、 $n$  は試料の平均屈折率、 $\Lambda$  は格子間隔を表している。式(4.6-1)より  $\Delta\theta_B$  は  $\Delta n$  と比例関係にあることから、 $\Delta n$  の増大に伴い  $\Delta\theta_B$ 、すなわち Bragg 許容度も広くなることがわかる。



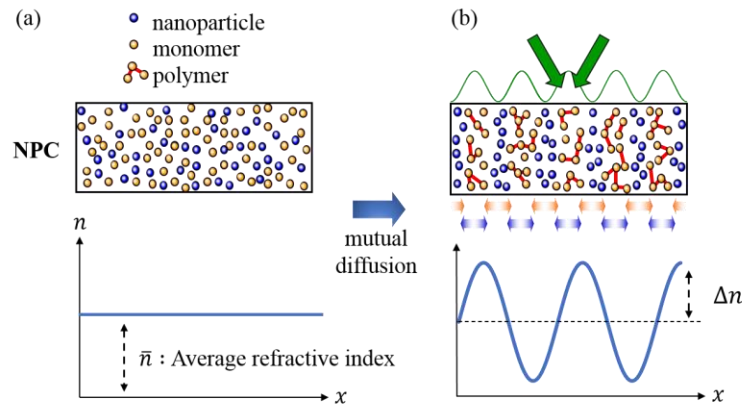


図 3.5-1 格子形成に伴う屈折率分布の変化の様子。(a)は二光束干渉露光前、(b)は露光後の様子を表している。

### 3.5.2 有効膜厚

ホログラフィック記録を行う際、光が記録媒体内部を伝搬する際に光吸収やレイリー散乱により光強度が減衰するため、有効膜厚は機械膜厚よりも薄くなる。したがってホログラムの厚さは機械膜厚ではなく有効膜厚で評価すべきである。記録媒体の吸収係数を $\alpha$ とすると、その媒体の有効膜厚は $\alpha^{-1}$ で定義される。吸収係数 $\alpha$ の媒体中を光が伝搬する時の透過率 $T$ は Lambert-Beer の法則[3.28]に従って以下の式で表される。

$$T = \exp(-\alpha L) \quad (3.5-2)$$

式ここで、 $L$ は光の伝搬距離である。(3.5-2)は光が膜厚方向に伝搬するに従って光強度が指数関数的に減衰することを意味している。上式において $L = \alpha^{-1}$ とすると透過率は $1/e$ となることが分かる。つまり有効膜厚は光強度が $1/e$ まで減衰するのに必要な物理的膜厚と解釈できる。一様なホログラムの記録を行うためには、サンプル作成時に有効膜厚以下で成膜を行う必要がある。



## 参考文献

- [3.1] Y. Tomita, E. Hata, K. Momose, S. Takayama, X. Liu, K Chikama, J Klepp, C Pruner, and Martin Fally, *J Mod. Opt.* **63**, S1 (2016).
- [3.2] R.A. Lessard, G Manivannan, *Proc. SPIE* **2405**, 2-23 (1995).
- [3.3] Oren, M. *Proc. SPIE* **1389**, 527-534 (1991).
- [3.4] L. Dhar, M.G. Schnoes, H.E. Katz, A Hale, M.L. Schilling, A.L. Harris, Photopolymers for Digital Holographic Data Storage. In *Holographic Data Storage*, H.J. Coufal, D. Psaltis, G.T. Sincerbox, Eds. Springer Verlag: Berlin (2000)
- [3.5] L. Hesselink, S.S. Orlov, M.C. Bashaw, *Proc. IEEE* **92**, 1231-1280 (2002).
- [3.6] J.W. An, D.D. Do, N. Kim, K.Y. Lee, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **18**, 788-790 (2006).
- [3.7] J. Liu, C. Zhao, R.T. Chen, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **9**, 946-948 (1997).
- [3.8] A.V. Mule', R. Villalaz, T.K. Gaylord, J.D. Meindl, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **16**, 2490-2492 (2004).
- [3.9] Y. Ohe, M. Kume, Y. Demachi, T. Taguchi, K. Ichimura, *Polym. Adv. Technol.* **10**, 544-553 (1999)
- [3.10] B.C. Cho, J.S. Gu, E.S. Kim, *Proc. SPIE* **4567**, 224-232 (2002).
- [3.11] G.P. Crawford, *Opt. Photonics News* **April**, 54-59 (2003).
- [3.12] T.J. Bunning, L.V. Natarajan, V.P. Tondiglia, R.L. Sutherland D.L. Vezie, W.W. Adams, *Polymer* **36**, 2699-2708 (1995).
- [3.13] 妹尾学 他著,「基礎高分子科学」,(共立出版,2000).
- [3.14] 高分子学会 編,「基礎高分子科学」,(東京化学同人,2006).
- [3.15] D. Gabor, *Nature* **161**, 777 (1948).
- [3.16] 辻内順平著,「ホログラフィー -完全な映像を求めて-」,(丸善,1993).
- [3.17] T. H. Maiman, *Nature* **187**, 493 (1960).
- [3.18] E. N. Leith and J. Upatnieks, *J. Opt. Soc. Amer.* **52**, 1123 (1962).
- [3.19] 富田康生 著,「光波エレクトロニクス」,(培風館,1997).
- [3.20] Poch Yeh 著, 富田康生・北山研一訳,「フォトリフレクティブ非線形光学」,(丸善,1995).
- [3.21] 辻内順平著,「ホログラフィー」,(裳華房,1997).
- [3.22] H. Veron, P. J. Hezel, D. A. Southard, *Proc. SPIE* **2218**, 41 (1995).
- [3.23] M. Fally, J. Klepp, Y. Tomita, T. Nakamura, C. Pruner, M. A. Ellabban, R. A. Rupp, M. Bichler, I. Drevenšek Olenik, J. Kohlbrecher, H. Eckerlebe, H. Lemmel, and H. Rauch, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 123904 (2010).
- [3.24] E. N. Leith, A. Kozma, J. Upatnieks, J. Marks, and N. Massey, *Appl. Opt.* **5**, 1303 (1966).
- [3.25] N. Kim, Y. L. Piao, and H. Y. Wu, *Holographic Materials and Optical Systems*. InTech, 99 (2017).

- [3.26] K. Meerholz, B. L. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen & N. Peyghambarian, *Nature* **371**, 497 (1994).
- [3.27] P. A. Krug, R. Stolte, and R. Ulrich, *Opt. Lett.* **20**, 1767 (1995).
- [3.28] オプトロニクス社編, 「速解光サイエンス辞典」, (オプトロニクス社, 1998).

## 第4章 光重合特性

### 4.1 概要

NPC のホログラフィック記録特性の評価を行うためには光重合特性をはじめ、光吸収スペクトルや蛍光クエンチング特性、粘度特性について究明することは非常に重要である。その理由は、例えば光重合過程におけるモノマーの重合変換率( $\alpha$ )、重合速度 ( $R_p$ )、そしてゲル化点が体積ホログラムの格子形成や重合収縮に影響を与え、NPC の粘度はホログラフィック記録中におけるナノ微粒子の相互拡散に大きな影響を与えるパラメータであるためである[4.1]。本章では、初めに本研究で使用した実験試料について説明した後、光吸収スペクトルと蛍光クエンチング特性、光重合特性、粘度特性の究明を行った。

### 4.2 実験試料

#### 4.2.1 有機ナノ微粒子としてのハイパーブランチポリマー

有機ナノ微粒子として、ベンゼン環やトリアジン環を持っているため屈折率が高くなっている、パウダー状のアクリレート系ハイパーブランチポリマー(HBP)である HB-TmDA を用いた。図 4.2-1 に HB-TmDA の化学構造式を、表 4.2-1 に物性値をそれぞれ示す。

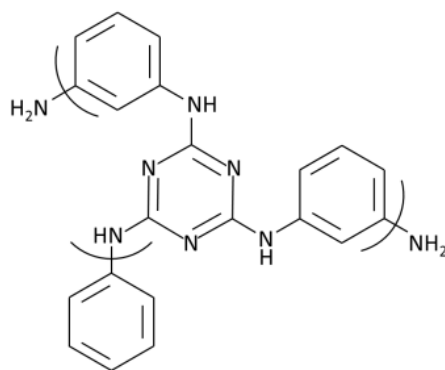


図 4.2-1 HB-TmDA の化学構造式

表 4.2-1 HB-TmDA の物性値

	密度(g/cm <sup>3</sup> )	屈折率@589nm
HB-TmDA	1.32	1.79

#### a 特徴

SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> 等の無機ナノ微粒子は凝集が起きやすくモノマー中に均一に分散するために微粒子の表面に化学処理を施す必要がある。一方、ハイパーブランチポリマー(HBP)やデンドリマーに代表される多分岐型高分子は高度に分岐した形状を有し、疑似

的な界面を形成する。そのため凝集が起こりにくく、モノマーへの均一分散性が良いという特徴を持つ。また、概ね球状の形状をしていることから微粒子としての振る舞いが期待できる。

一般的な高分子の構造は大きく次の三つに分けられる。一本の直鎖により形成される線状高分子、三次元的な架橋構造を持つ網目状高分子、無数の分岐をもつ多分岐型高分子である。HBPはこの中の多分岐型高分子に分類される[4.1]。図 4.2-2 に、一つの A 官能基と二つの B 官能基を持つ AB<sub>2</sub> 型モノマーが縮重合により分岐を繰り返して HBP を生成する様子を示す。図 4.2-2 において、a と b は縮合により A と B から水酸基や水素が脱離した分子を表す。重合の進行に伴い分岐が密になり、やがて高度な分岐による殻を形成し周囲の分子との絡み合いが少なくなる。従って、HBP は高い分散性がありモノマー中を拡散できるナノ微粒子として扱うことができる。ここで注意すべきことは、この HBP の形状はデンドリマーとは異なり完全に球状ではなく、一本の幹から枝が無数に分かれている樹木のような形状であるということである。しかしながら、密な分岐が界面を形成しており、更にモノマー中で各々の分岐部分が絡み合っているため巨視的にはナノ微粒子として扱うことができる。HBP の界面を形成する分岐の末端には無数の官能基が存在しているため、これらの官能基を置換することにより、反応性や屈折率などの諸物性を変化させることができる。また、HBP を生成するための重合時間を制御することで、粒径をナノメートルオーダーで制御することも可能である。以上のように、HBP は化学的な処理によりナノ微粒子としての性質を制御できる特徴を持つ。

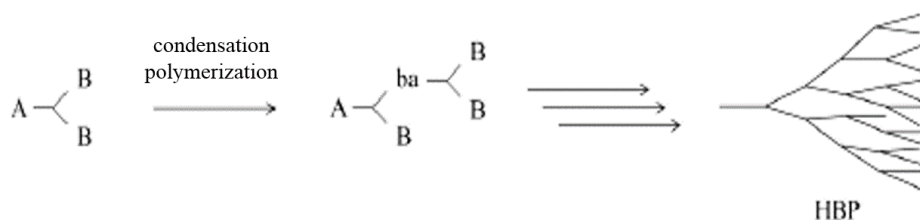


図 4.2-2 縮重合による HBP の生成過程

## b 生成方法

HBP の生成方法は 1952 年に Flory ら[4.3]によって初めて提案された。彼らは、一分子中に二種類の置換基を三個以上持つ AB<sub>x</sub> 型分子の重縮合による多分岐型高分子の生成方法を示した。図 4.2-3 にカルボキシル基、アミノ基を有するモノマーの縮重合による HBP の生成過程を示す。カルボキシル基とアミノ基が反応すると、水などの水酸物の脱離を伴いながらアミド結合を形成することにより重合が進行して HBP が生成される。この方法を用いて得られる HBP として、Kim ら[4.4]によって 3, 5-ジアミノ安息香酸を用いたハイパーブランチポリアミドの合成例も報告されている。一方、Frechet ら[4.5]はビニルモノマーなどの二重結合をもつ化合物に開始剤となる反応点を持たせたモノマーのカチオン重合による HBP の合成法を報告した。その例としては 3-(1-クロロ

エチル)スチレンを用いたハイパーブランチポリスチレンの合成がある[4.6]。また、HBPをより容易に合成する方法として、リビングラジカル重合を利用した生成方法も考案されている。例えば、Otsu ら[4.7]はリビングラジカル光重合開始能を持つ官能基として N, N ジエチルジチオカルバメート基をもつスチレンやメチルメタクリレートモノマーからリビングラジカル重合による HBP の生成を報告している。このようなリビングラジカル重合開始能を持つビニルモノマーは AB\*型分子と呼ばれるが、開始剤とモノマーの性能を併せ持つことからイニマー (initiator + monomer)とも呼ばれる。

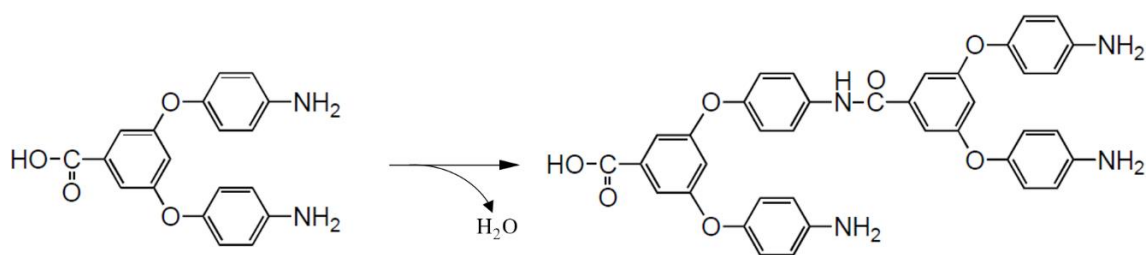


図 4.2-3 カルボキシル基、アミノ基を有するモノマーの縮重合による HBP の生成過程

また、HBP は末端にもつ官能基によって以下の 3 種類に分類できる。

#### (1) HBP-DC

図 4.2-4 にイニマーのリビングラジカル重合による HBP 生成過程を示す。イニマーをベンゼン中に溶解し UV 露光を施すことによりイニマーが次々と分岐を繰り返しながら重合し、最終的には図 4.2-4 に示す密な分岐による殻を有する HBP を得る。この段階の HBP は分岐の末端にジチオカルバメート基 (DC 基) を有することから HBP-DC と表記する。しかしながら、DC 基はホログラフィック露光時にラジカルを発生し、ホログラフィック記録特性に影響を及ぼす可能性があるため、光に不活性な官能基に置き換える必要がある。

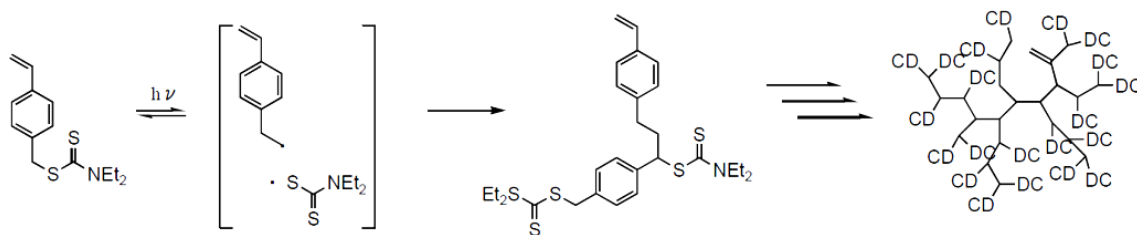


図 4.2-4 HBP-DC の生成過程

#### (2) HBP-H

HBP-DC の各末端に存在するジチアカーバネート基、略して DC 基を光に不活性な官能基、例えば H 基に置換する手順を図 4.2-5 に示す。HBP-DC をトリブチルスズ (TBT) と共にトルエン中に溶解し UV 露光を施すことにより、トリブチルスズの持つ H 基で

DC 基を置換することができる。この様な末端の還元処理を行うことにより光不活性な HBP を得ることができる。本論文では末端に H 基をもつ HBP を HBP-H と表記する。

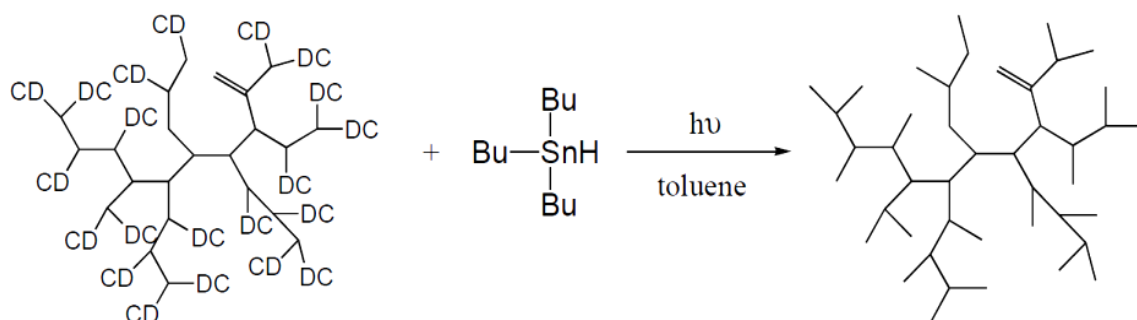


図 4.2-5 DC 基と H 基の置換過程

### (3) HB-TmDA

図 4.2-6 に HB-TmDA の生成過程を示す。2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジンと二級アミンが反応し、縮合重合を繰り返すことで HBP を生成する。HBP の末端にはクロロ基とアミド基が存在し、クロロ基はさらに修飾可能である。ある段階で一級アミンとクロロ基 (-Cl) を反応させることで、粒径を制御することが可能である。

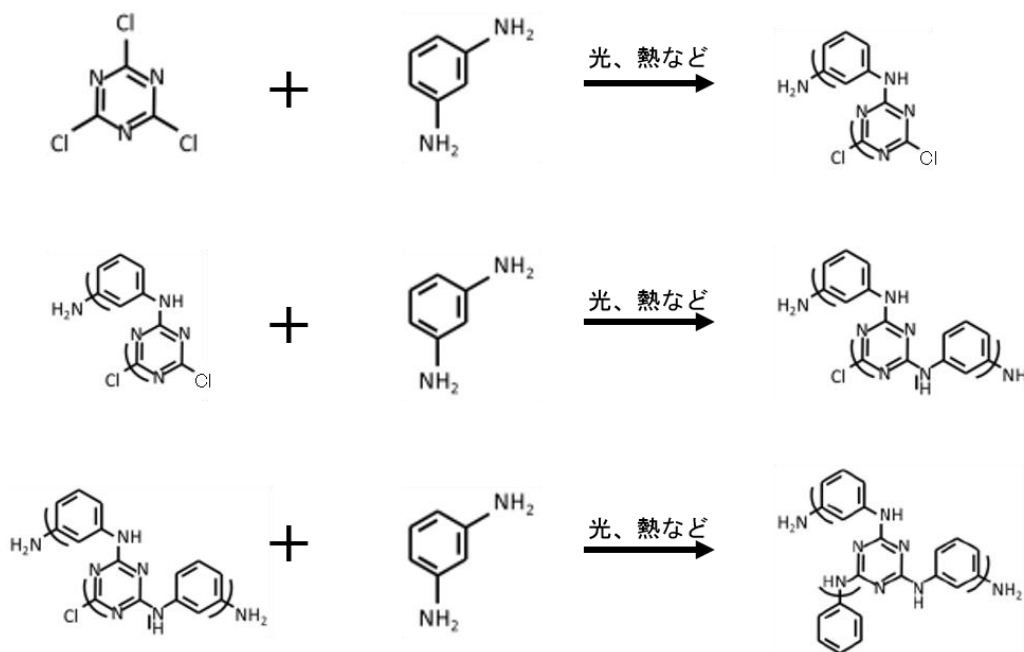


図 4.2-6 HB-TmDA の合成過程

### 4.2.2 架橋モノマー

本実験では架橋モノマーとして、Ethoxylated dipentaerythritol hexa-acrylate(エトキシ化

ジペンタエリトリオールヘキサアクリレート; EDHA、東京化成工業社製)を用いた。図 4.2-7 に化学構造式を、表 4.2-2 に物性値を表す。

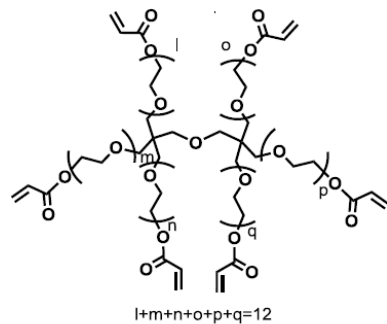


図 4.2-7 EDHA の化学構造式

表 4.2-2 EDHA の物性値

	密度(g/cm <sup>3</sup> )	屈折率@589nm
EDHA	1.15	1.478

#### 4.2.3 単官能モノマー

EDHA モノマーと混ぜただけの HBP 溶液は非常に粘度が高く、攪拌が非常に困難である。また、あまりに粘度が高いと二光束干渉露光の際にナノ微粒子とポリマーの相互拡散が阻害され、屈折率変調を得られないといった問題がある。そのため、NPC に可塑剤および重合の役割を果たす 4-Hydroxybutyl-acrylate (4-HBA、東京化成工業社製) を添加することで粘度の低減化を図った。図 4.2-8 に 4-HBA の化学構造式を、表 4.2-3 に物性値をそれぞれ示す。

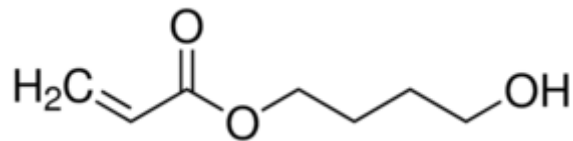


図 4.2-8 4-HBA の化学構造式

表 4.2-3 4-HBA 物性値

	密度(g/cm <sup>3</sup> )	屈折率@589nm
4-HBA	1.041	1.452

#### 4.2.4 光重合開始剤系

光重合開始剤として Rose Bengal(RB、東京化成工業社製)を、共重合開始剤として N-

Phenylglycine (NPG, 東京化成工業社製)を用いた[4.8]。図 4.2-9(a)及び図 4.2-9(b)にそれぞれ RB と NPG の化学構造式を示す。NPG は芳香族第 2 級アミンの 1 種で色素やキノンなどを用いて対象とする光波長域に感度を持たせることで光分解するためラジカル発生剤として広く用いられている。また、図 4.2-10 に RB と NPG によるラジカル発生機構[4.10]を示す。図 4.2-10 において、(1)に示すように RB に光を照射すると、励起して(2)に示す  $RB^*$  の状態に遷移する。ここで  $RB^*$  と NPG はエネルギー準位が近いことから(3)に示す錯体になり、NPG は  $RB^*$  に電子を 1 つ渡し、(4)に示すように両者はイオンとなる。最終的には NPG の  $-COOH$  の結合が切れ、(5)に示すように  $H^+$  と  $CO_2$ 、そして  $PhNHCH_2 \cdot$  のラジカルが形成される。

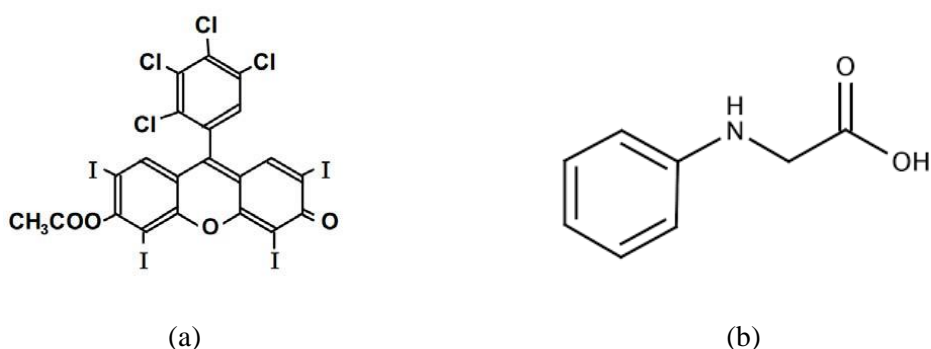


図 4.2-9 (a) RB、(b) NPG の化学構造式

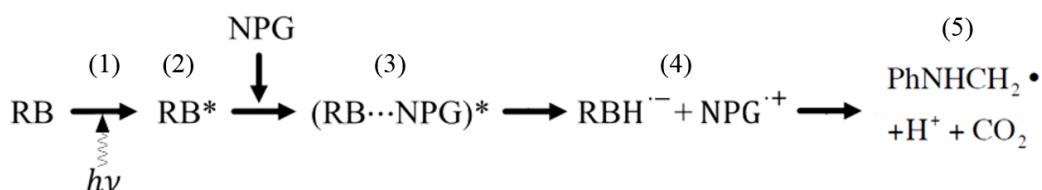


図 4.2-10 RB と NPG によるラジカル発生機構

## 4.3 光吸収スペクトル

### 4.3.1 概要

3.5.2 節で述べたように、実験フィルムの厚みによってはホログラフィック記録時に光吸収やレイリー散乱の影響を受ける場合がある。そのため調合した材料系における有効膜厚を算出し、その有効膜厚内でホログラフィック記録を行う必要がある。そこで本節では光吸収スペクトルを測定し、また測定したデータをもとに波長 532nm における有効膜厚を算出した。

### 4.3.2 測定方法

光吸収スペクトルの測定にあたって、紫外可視分光光度計(V-630, 日本分光)を用いた。



その紫外可視分光光度計の外観を図 4.3-1 に示す。また、測定波長範囲はホログラフィック記録時におけるレーザーの記録波長 532nm を含む 400~800 nm とした。重合前のスペクトルは、試料をセルに入れた直後に測定し、重合後のスペクトルはサンプルに波長 532nm の緑色 LED 光を照射して、6 時間硬化させた後に測定した。



図 4.3-1 紫外可視分光光度計(V-630)の外観

式(3.5-2)より、光吸収係数 $\alpha$ は以下の式を用いて導出した。

$$\alpha = -\frac{1}{L} \ln T \quad (4.3-1)$$

ここで、 $L$ はフィルムの機械膜厚、 $T$ は透過率を表している。機械膜厚 $L$ にはマイクロメータを用いて測定した値、もしくは後述するガラスセルの膜厚の値を代入した。また、有効膜厚 $L_{\text{eff}}$ は波長 532nm における光吸収係数 $\alpha_{532}$ を用いて $L_{\text{eff}} = 1/\alpha_{532}$ より導出した。

用いた測定サンプルの組成を表 4.3-1 に示す。ここで、RB と NPG の質量分率は EDHA に対する比率である。なお、実験フィルム作成時において HBP 分散濃度 20vol.%溶液の場合はスペーサー50 $\mu\text{m}$  を挟んでフィルムを作成し、HBP 分散濃度 30vol.%溶液の場合はフィルム厚が $10 \pm 0.5 \mu\text{m}$ となるようなガラスセルに注入し、サンプルフィルムとした。

表 4.3-1 光吸収スペクトル測定における測定サンプルの組成比と有効膜厚

HBP (vol.%)	4-HBA (vol.%)	EDHA (vol.%)	RB (wt.%)	NPG (wt.%)
20	77	3	2	4
20	77	3	2	8
30	67	3	2	8
30	67	3	4	16

### 4.3.3 実験結果

図 4.3-2 に表 4.3-1 で示した各配合比における光吸収スペクトルを示す。実線は重合

前の光吸収スペクトルで、点線は波長 532nm の LED 照射によって重合させた重合後の光吸収スペクトルである。図 4.3-2(a)より、NPG の添加濃度は $\alpha$ の値に大きな影響を及ぼさないことがうかがえる。また、図 4.3-2(b)では RB/NPG の質量分率が各々2, 8wt.%の場合と比較して各々4, 16wt.%の場合に $\alpha$ の値が増加しているが、これは光増感剤である RB の添加濃度増加によるものと考えられる。そして、図 4.3-2 のデータをもとに各組成比における波長 532nm における有効膜厚を算出した結果を表 4.3-2 に示す 5.2.2 節及び 6.2.2 節でも後述するように、ホログラフィック記録時の実験フィルムのスペーサー厚は 5 $\mu$ m および 15 $\mu$ m であり、本測定に用いた試料の有効膜厚はそれらの値を大きく満たしているといえる。

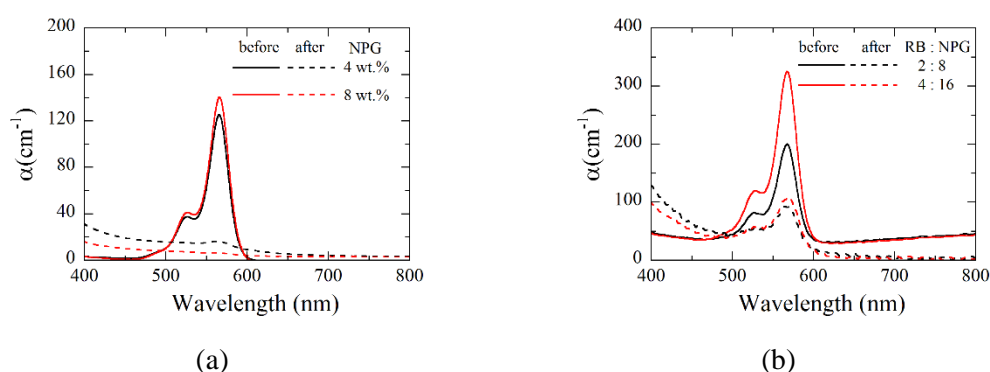


図 4.3-2 各配合比における光吸収スペクトル。(a)は HBP 分散濃度 20vol.%, (a)は HBP 分散濃度 30vol.%溶液使用時のグラフを示している

表 4.3-2 各組成比に対する重合前の波長 532nm における有効膜厚の値

HBP (vol.%)	4-HBA (vol.%)	EDHA (vol.%)	RB (wt.%)	NPG (wt.%)	$L_{\text{eff}}$ ( $\mu$ m)	
					硬化前	硬化後
20	77	3	2	4	$2.78 \times 10^2$	$6.85 \times 10^2$
20	77	3	2	8	$2.52 \times 10^2$	$1.50 \times 10^3$
30	67	3	2	8	$1.25 \times 10^2$	$1.96 \times 10^2$
30	67	3	4	16	$8.48 \times 10^1$	$1.80 \times 10^2$

## 4.4 蛍光クエンチング特性

### 4.4.1 概要

図 4.2-10 で示した RB/NPG のラジカル発生機構において、RB のエネルギー状態をヤブロンスキー図[4.9]に置き換えて表現した概要を図 4.4-1 に示す[4.11]。RB は一重項基底状態  $\text{RB}(\text{S})$  の状態から光子のエネルギー  $\hbar\omega$  を吸収して一重項励起状態  $\text{RB}^*(\text{S})$  となり、 $\text{RB}^*(\text{S})$  の状態から蛍光  $\hbar\omega'$  を発生させて  $\text{RB}(\text{S})$ 、もしくは項間交差を経て三重項基底状態  $\text{RB}^*(\text{T})$  となる。そして  $\text{RB}^*(\text{T})$  と NPG が出会い錯体  $(\text{RB} \cdots \text{NPG})^*$  を形成する、もしくはは燐光  $\hbar\omega''$  を発生させて  $\text{RB}(\text{S})$  となる。 $\text{RB}^*(\text{T})$  と NPG が錯体を形成してラジカルを発生

させるまでの反応は 4.2.4 節で説明した通りである。これらの反応過程より NPG と  $\text{RB}^*(\text{T})$  が出会い錯体を形成するほど  $\text{RB}$  が消費されるため、試料から発生する蛍光  $\hbar\omega'$  が減衰すると考えられる。よって試料の蛍光クエンチング特性を測定することは重合反応の様子を探ることにつながる。

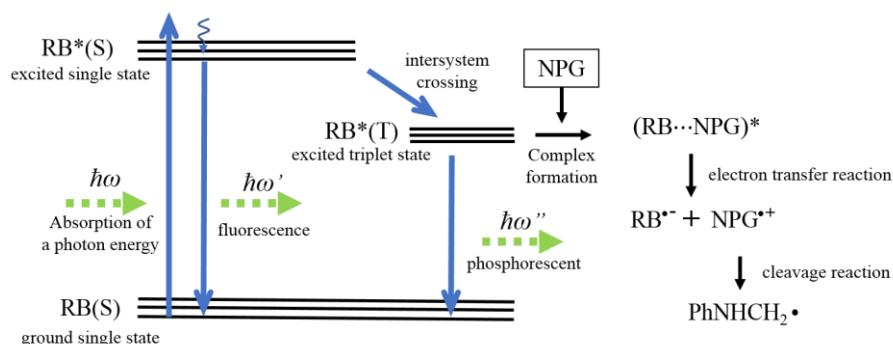


図 4.4-1  $\text{RB}$  のエネルギー準位の変化を含む光重合開始剤系のラジカル発生機構

#### 4.4.2 Stern-Volmer Plot

ある物質  $Q$  が、他の物質の励起状態に対して濃度依存的に消光作用を及ぼす場合、次式が成り立つ[4.12]。

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_Q[Q], \quad (4.4-1)$$

ここで、 $I_0$  は消光剤  $Q$  がいない場合の蛍光強度、 $I$  は消光剤の濃度  $[Q]$  を含む系における蛍光強度、 $k_Q$  は消光定数を表す。この  $k_Q$  の値が大きいほど消光が効率よく発生することを示唆している。さらに、消光剤の濃度  $[Q]$  を横軸、蛍光強度比の逆数  $I_0/I$  を縦軸としてプロットした場合、 $k_Q$  がプロットの傾きを表す。 $k_Q > 0$  であれば物質  $Q$  による消光が発生していることを意味し、このプロットを Stern-Volmer Plot[4.13] という。Stern-Volmer Plot の例を図 4.4-2 に示す。

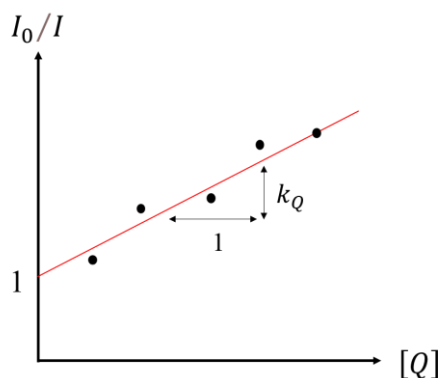


図 4.4-2 Stern-Volmer Plot（蛍光強度比の逆数  $I_0/I$  に対する消光剤  $Q$  の濃度依存性）。黒のプロットは  $I_0/I$  の実測値の例、赤い直線は式(4.4-1)を用いてフィッティングした場合の理論曲線。

#### 4.4.3 測定方法

蛍光クエンチング測定にあたって、分光蛍光光度計(FP-8300, 日本分光)を用いた。その紫外可視分光光度計の外観を図 4.4-3 に示す。励起波長はホログラフィック記録時の記録波長と同様に 532nm とした。また、蛍光波長範囲にセルの反射による励起光 532nm を含めた場合、セルの反射によって蛍光スペクトルにおいて 532nm 付近に高いピークが現れてしまう。加えて、蛍光波長は吸収する光よりも短波長側に現れる。以上を考慮して、蛍光波長範囲は 540~800 nm とした。また、本節の測定では 6.3.1 節における HBP 分散濃度依存性測定で得られた結果の要因を探ることを目的として測定を行った。そのため、開始剤系以外の組成比を HBP/4-HBA/EDHA(3vol.%)とし、HBP 分散濃度を 0 ~ 35vol.%と割り振った。そして EDHA に対して RB を 2wt.%に固定し、これらの組成比に対して NPG の濃度を各々0 ~ 40 wt.%に割り振った。



図 4.4-3 分光蛍光光度計(FP-8300)の外観

表 4.4-1 蛍光測定で用いた測定サンプルの組成比

HBP (vol.%)	4-HBA (vol.%)	EDHA (vol.%)	RB (wt.%)	NPG (wt.%)	HBP (vol.%)	4-HBA (vol.%)	EDHA (vol.%)	RB (wt.%)	NPG (wt.%)
0	97	3	2	0	30	67	3	2	0
0	97	3	2	10	30	67	3	2	10
0	97	3	2	20	30	67	3	2	20
0	97	3	2	30	30	67	3	2	30
0	97	3	2	40	30	67	3	2	40
10	87	3	2	0	35	62	3	2	0
10	87	3	2	10	35	62	3	2	10
10	87	3	2	20	35	62	3	2	20
10	87	3	2	30	35	62	3	2	30
10	87	3	2	40	35	62	3	2	40
20	77	3	2	0					
20	77	3	2	10					
20	77	3	2	20					
20	77	3	2	30					
20	77	3	2	40					

なお実験フィルムを作成する場合において、励起光が当たる体積部分をサンプルごとに一定にするために、フィルムの膜厚を一定にする必要がある。そのため、フィルム作成時には膜厚が均等になるように、あらかじめ膜厚が固定されているガラスセルに試料を注入してフィルム状にするのが望ましい。しかし 4.6 節でも後述するように、HBP 35 vol.% の溶液は粘度が非常に高く、ガラスセルへの注入が困難であった。そこで、以下のようにして実験を行った。

(1) HBP 分散濃度が 0 ~ 30vol.% の場合

1. フィルム厚が  $10 \pm 0.5 \mu\text{m}$  となるようなガラスセルに注入した。
2. 溶液ごとに 1 サンプル分の蛍光スペクトルを測定し、各条件における蛍光強度の最大値をもとに蛍光強度の逆数  $I_0/I$  を算出した。

(2) HBP 分散濃度が 35vol.% の場合

1.  $10\mu\text{m}$  スペーサーを挟んで実験フィルムとした。
2. 溶液ごとに 4 サンプル分の蛍光スペクトルを測定し、各条件において 4 サンプル分の平均から蛍光強度の最大値を算出した。そして、その平均値をもとに蛍光強度の逆数  $I_0/I$  を算出した。

#### 4.4.4 HBP 分散濃度依存性

図 4.4-4 に種々の HBP 分散濃度における Stern-Volmer Plot を図 4.4-4 に示し、図 4.4-4 のフィッティングの結果のまとめを表 4.4-2 に示す。なお、図 4.4-4 では横軸を  $\text{RB} = 1\text{mol}$  に対する NPG のモル比とした。このモル比は試料内に  $\text{RB}$  が 1 個に対して NPG が何個存在するかを示している。各 HBP 分散濃度のプロットにおいてグラフが正の傾きを示していることから、NPG が  $\text{RB}$  に対して消光作用を及ぼしていることが確認できる。さらに図 4.4-4 及び表 4.4-2 から、HBP の濃度が大きいほどグラフの傾きが小さくなる傾向が読み取れる。これは HBP 分散濃度増加に伴い NPG の消光作用が弱まっていることを意味し、すなわち図 4.4-1 において  $\text{RB}$  と NPG による錯体形成が抑制されていると示唆される。よって HBP 分散濃度の増加は重合の過程において光重合ラジカル生成を抑制する作用をもたらすと考えられる。

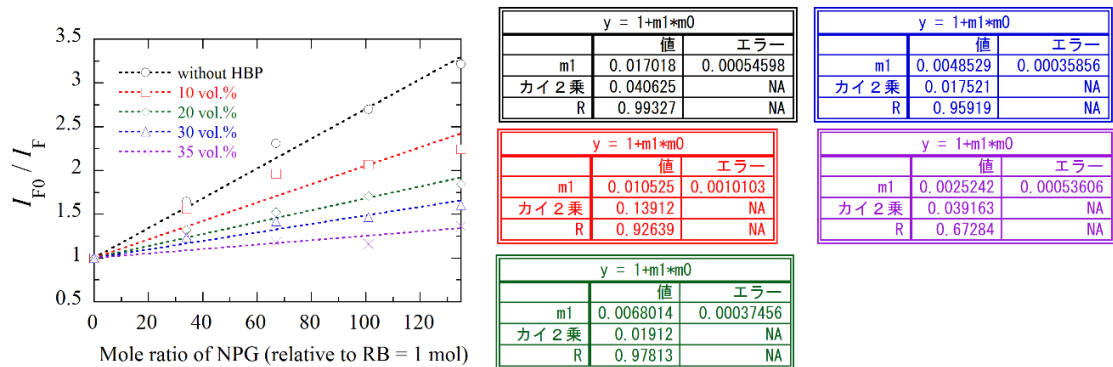


図 4.4-4 種々の HBP 分散濃度における Stern-Volmer Plot

表 4.4-2 Stern-Volmer Plot のフィッティングにおけるフィッティングの値（傾き  $k_Q$ ）と  $R$  値（式(C-7)参照）

HBP (vol.%)	傾き $k_Q$ (mol)	$R$ 値
0	0.0170	0.99327
10	0.0105	0.92639
20	0.00680	0.97813
30	0.00485	0.95919
35	0.00252	0.67284

## 4.5 光重合特性

### 4.5.1 概要

モノマーの光重合過程における重合変換率や重合速度、ゲル化点などの光重合特性はホログラフィック記録における格子の形成や重合収縮に大きく影響する。そのためフォトポリマーをヘッドマウントディスプレイ(HDS)[4.14]やホログラフィックデータストレージ(HDS)[4.15]に応用するにあたり非常に重要である。本節では、光示差走査熱量計を用いた HBP 分散ナノ微粒子-ポリマーコンポジットの光重合特性について示す。

### 4.5.2 重合速度と重合変換率の導出

photo-DSC による測定値として Heat flow ( $\text{Js}^{-1}$ )が測定される。測定した Heat flow を用いて重合速度( $R_p$ )及び重合変換率 $\alpha(t)$ は次式より算出される[4.16]。

$$R_p(t) = \frac{dH}{dt} \frac{1}{fm\Delta H_0}, \quad (4.5-1)$$

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H(t)}{fm\Delta H_0}, \quad (4.5-2)$$

ここで、 $\Delta H(t)$ は Heat flow の時間 0 から $t$ までの積分値、 $f$ はモノマーの官能基の数、 $m$ はモノマーのモル数、 $\Delta H_0$ はモノマー1 モルが重合するときに生じる熱量を表す。 $fm\Delta H_0$ は理想的にモノマーの化学構造式における炭素同士の二重結合  $C = C$  が 100%反応した時の総熱量である。 $\Delta H_0$ は一般的にアクリレート系モノマーでは 78-86kJ/mol が使われている[4.17]。本論文では $\Delta H_0=80\text{mol/J}$ として $R_p(t)$ および $\alpha(t)$ を算出した[4.18, 4.4-19]。

### 4.5.3 測定方法

photo-DSC(Q200, TA インストルメント)を用いて光重合特性を測定した。また、ホログラフィック記録時と同条件の定温下で測定する必要があるため、定温下での測定を必要とするため、冷却装置(RCS90, TA インストルメント)を用いた。これらの装置の外

観を図 4.5-1(a)に示す。これらを用いることで室温 25℃での測定を行った。試料容器には Tzero アルミニウムパン (TA インストルメント) を用いて、測定時には試料が入ったパンと空のパンをサンプル室内部に置き、その熱量の差分を計測する。その測定時のサンプル室内部の模式図を図 4.5-1(b)に示す。なお、試料室はラジカルの酸素阻害を抑制するために露光開始前に 5 分間窒素ガスで充填させ、窒素ガスの流量は短時間で試料室を充填させるために 50ml/min とした。



図 4.5-1 (a) photo-DSC の外観と(b)サンプル室内部の模式図

光重合には 200W 水銀キセノンランプ (UVF-204S、三永電機製作所) を用いた。図 4.5-2(a)に水銀キセノンランプの外観、図 4.5-2(b)に光源の放射波長域を示す。緑色波長領域での光重合特性について評価を行うために、水銀キセノンランプに波長 532 nm のバンドパスフィルターを設置して図 4.5-1(b)に示すように試料に波長 532 nm の光が照射されるようにした。

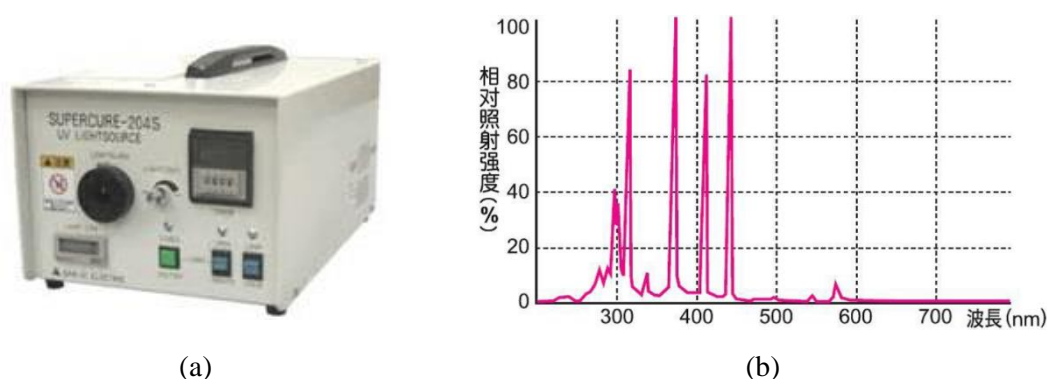


図 4.5-2 (a)水銀キセノンランプの外観と(b)光源の放射波長域

また、用いた測定サンプルの組成比を表 4.5-1 に示す。表 4.5-1(a)の組成比は 5.3.2 節の結果の原因究明を念頭に置いており、5.3.2 節と同様の組成比となっている。一方、表 4.5-1(b)の組成比は 6.3.1 節の結果の原因究明を念頭に置いており、HBP/4-HBA/EDHA



(3vol.%)の組成において HBP を 0~40vol.%の間で 5vol.%ずつ割り振り、EDHA に対して RB と NPG をそれぞれ 2wt.%と 8wt.%に固定した。

表 4.5-1 光重合特性の測定で用いた測定サンプルの組成比

(a)					(b)				
HBP	4-HBA	EDHA	RB	NPG	HBP	4-HBA	EDHA	RB	NPG
(vol.%)	(vol.%)	(vol.%)	(wt.%)	(wt.%)	(vol.%)	(vol.%)	(vol.%)	(wt.%)	(wt.%)
20	77	3	2	2	0	97	3	2	8
20	77	3	2	3	5	92	3	2	8
20	77	3	2	4	10	87	3	2	8
20	77	3	2	5	15	82	3	2	8
20	77	3	2	6	20	77	3	2	8
20	77	3	2	8	25	72	3	2	8
20	77	3	2	10	30	67	3	2	8
					35	62	3	2	8
					40	57	3	2	8

#### 4.5.4 電子受容体添加濃度依存性

本節の測定では試料に照射する光強度を 5.3.2 節の結果から得られた最適光強度の  $5 \text{ mW/cm}^2$ とし、表 4.5-1(a)の組成比を用いて測定を行った。図 4.5-3 に種々の NPG 濃度における重合速度 $R_p$ と重合変換率 $\alpha(t)$ のパラメトリックプロットを示す。後ほど示すグラフにおいても説明するが、図 4.5-3 から NPG 濃度の増加に伴って重合速度の最大値( $R_p$ )<sub>max</sub>が増加する傾向が見られる。

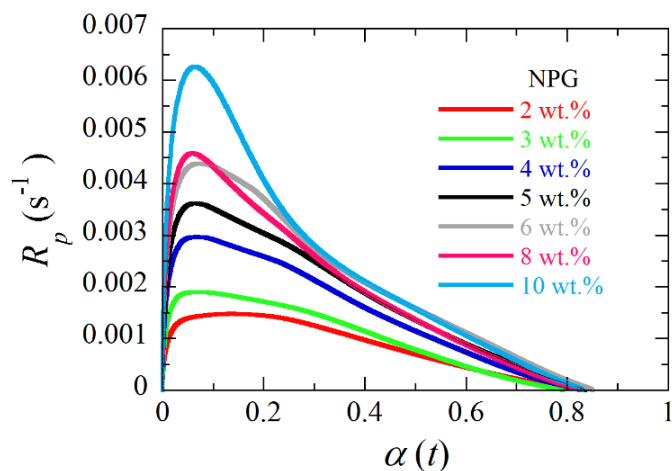


図 4.5-3 種々の NPG 濃度における重合速度と重合変換率のパラメトリックプロット



そして図 4.5-3 のデータをもとにゲル化点、ゲル化時間、重合速度の最大値( $R_p$ )<sub>max</sub>、最終重合変換率の 4 つの反応諸定数の抽出を行った。ゲル化点は図 4.5-3 のピークの横軸の重合変換率に相当し、ゲル化時間は重合速度の時間依存性グラフにおけるピークの横軸の時間に相当する。重合速度の最大値は図 4.5-3 のピーク値、最終重合変換率は図 4.5-3 の横軸（重合変換率 $\alpha(t)$ ）の最大値に相当する。上記の反応諸定数の NPG 濃度依存性のグラフを図 4.5-4 に示す。

図 4.5-4 の結果から、NPG 濃度の増加に伴ってゲル化点およびゲル化時間は減少し、重合速度の最大値( $R_p$ )<sub>max</sub> は増加していることがわかる。この原因は NPG 濃度の増加により光重合開始ラジカルが増加したからだと考えられる。本論文では 4.2.4 節で述べたように電子供与体である RB と電子受容体である NPG を組み合わせた光重合開始剤系を用いている。それで 4.2.4 節で前述したように光重合開始ラジカルを発生させる前に励起された RB と NPG によって出会い錯体を形成する必要がある。つまり、NPG 濃度の増加が出会い錯体の形成を促進して光重合開始ラジカルが増加し、ひいてはゲル化点およびゲル化時間の減少、そして( $R_p$ )<sub>max</sub> の増加につながったものだと考えられる。また図 4.5-4(d)より、NPG の濃度に対する最終重合変換率の有意な相関は見られなかった。

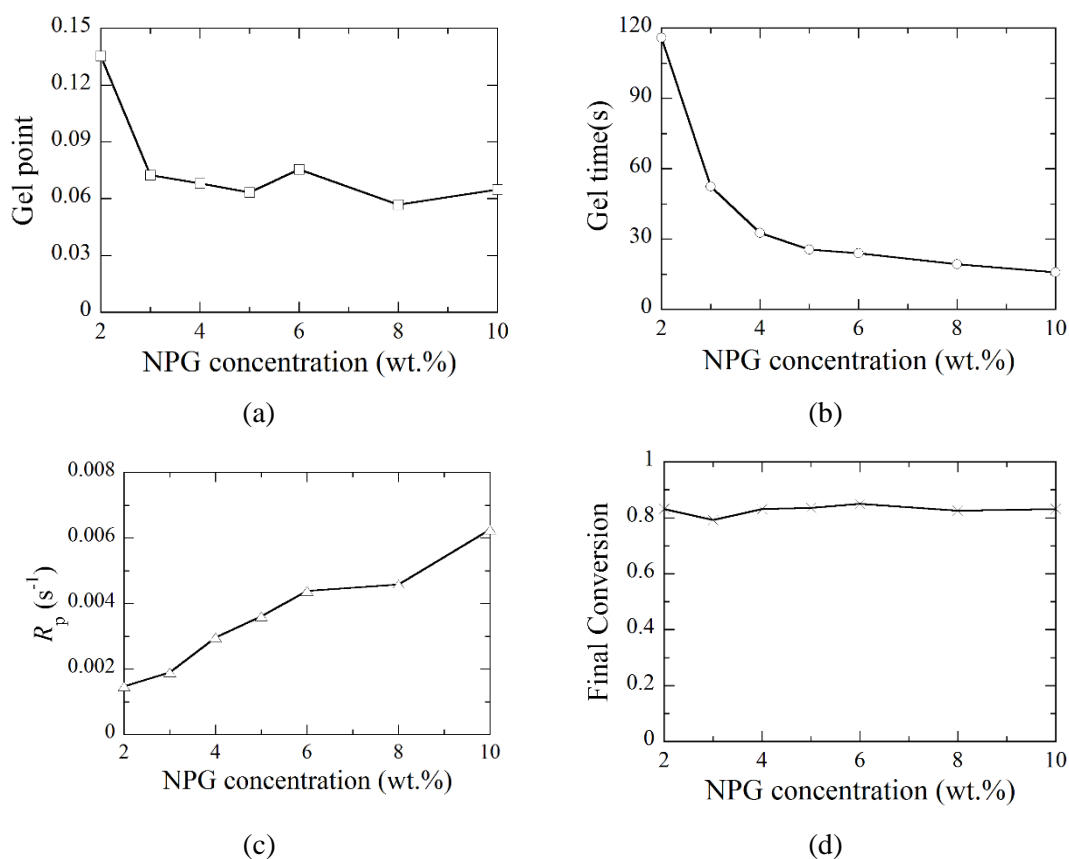


図 4.5-4 (a)ゲル化時間、(b)ゲル化点、(c)重合速度の最大値、(d)最終重合変換率の NPG 濃度依存性

#### 4.5.5 ナノ微粒子分散濃度依存性

本節の測定では 6.3.1 節の結果から得られた最適光強度の  $200 \text{ mW/cm}^2$  を参考に、照射可能な最大光強度である  $70 \text{ mW/cm}^2$  を光強度とした。図 4.5-3 に表 4.5-1(b) の組成比を用いた種々の HBP 分散濃度における重合速度  $R_p$  と重合変換率  $\alpha(t)$  のパラメトリックプロットを示す。ここで、図 4.5-3(a) は HBP 分散濃度 0 ~ 20 vol.%、図 4.5-3(b) は HBP 分散濃度 25 ~ 40 vol.% を示している。両者を比較すると、(a) のグラフは山が 2 つ重なったような振る舞いをしめし、(b) のグラフは単一の山なりの様子を示している。これは試料全体に占める単官能モノマー 4-HBA の割合によるもので、HBP 分散濃度が小さいほど表 4.5-1(b) に示すように 4-HBA の割合が増加し、4-HBA による早期のゲル化の影響が強く表れたためと考えられる。

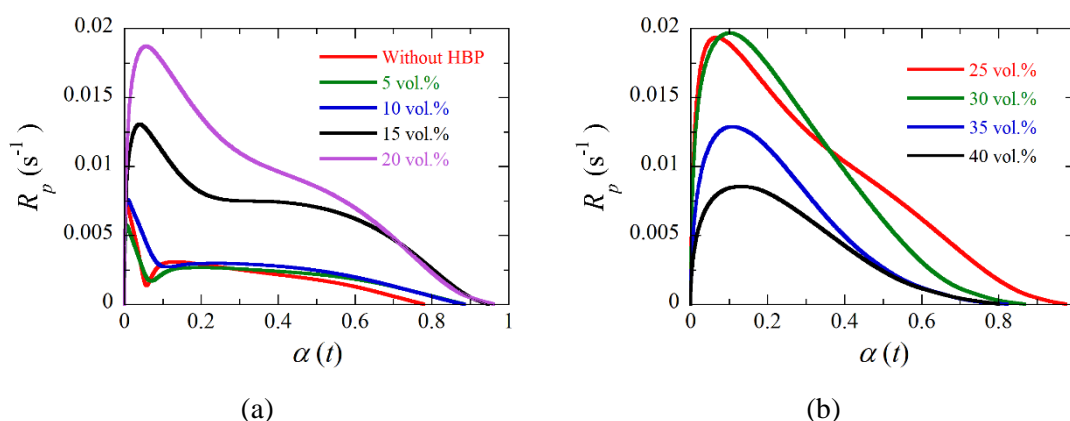


図 4.5-5 種々の HBP 分散濃度における重合速度と重合変換率のパラメトリックプロット。(a)は HBP 分散濃度 0 ~ 20 vol.%、(b)は HBP 分散濃度 25 ~ 40 vol.% のデータを表している。

図 4.5-5 のデータをもとにゲル化点、ゲル化時間、重合速度の最大値  $(R_p)_{\max}$ 、最終重合変換率の 4 つの反応諸定数の抽出を 4.5.4 節と同様に行った。上記の反応諸定数の HBP 分散濃度依存性のグラフを図 4.5-6 に示す。

図 4.5-6(a) 及び 図 4.5-6(b) の結果から、HBP 分散濃度の増加に伴いゲル化点及びゲル化時間が増加する傾向が伺える。これは HBP の濃度増加に伴って分子の拡散を抑制することが原因だと考えられる。具体的には、4.4.4 節で述べたような RB と NPG によるラジカル生成時にともなう出会い錯体生成の抑制、そしてモノマーが拡散して連鎖的に重合が発生することを抑制するためだと考えられる。また、図 4.5-6(c) 及び 図 4.5-6(d) の結果から、HBP 分散濃度が 20 vol.% 付近で値が高くなる山なりの傾向を示していることが  $(R_p)_{\max}$  および最終重合変換率のグラフからうかがえる。これは HBP 分散濃度が少ない場合は試料の流動性が高いためであり、一方で HBP 分散濃度が大きい場合は HBP がモノマー同士の重合を阻害し、ポリマーの生長が抑制されるために効率的

な重合が行われないからだと考えられる。

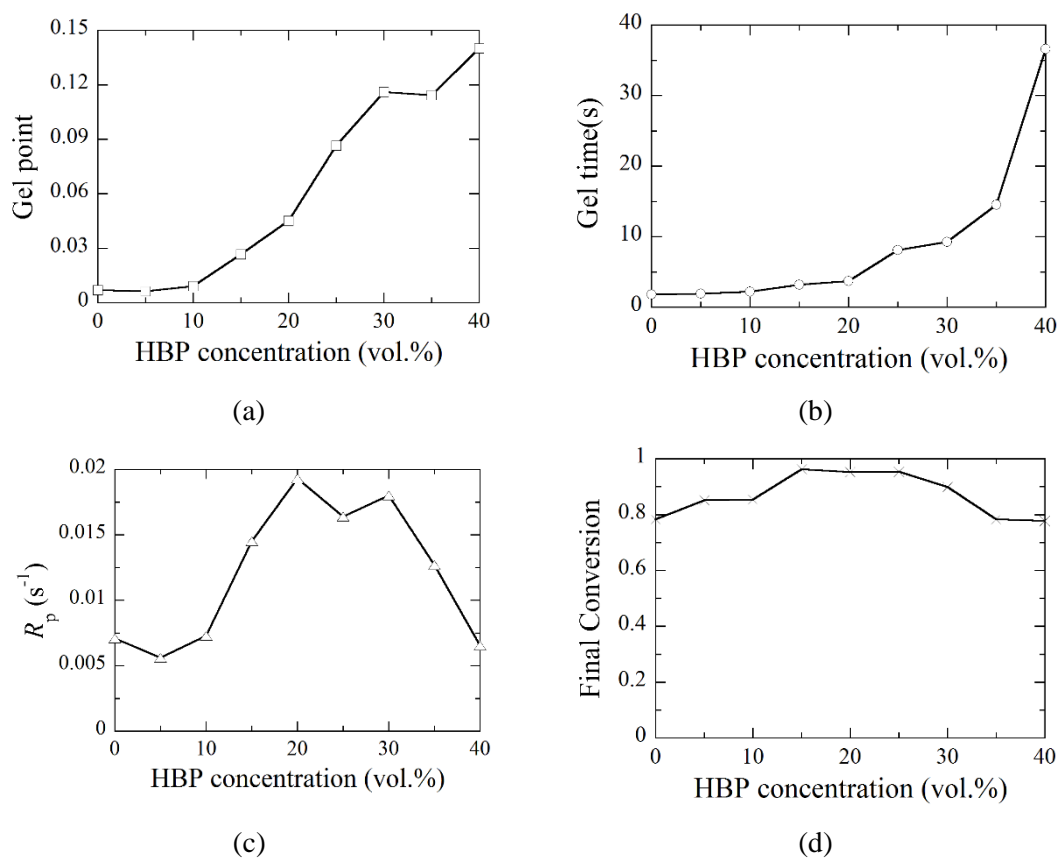


図 4.5-6 (a)ゲル化時間、(b)ゲル化点、(c)重合速度の最大値、(d)最終重合変換率の HBP 分散濃度依存性

## 4.6 粘度特性

### 4.6.1 概要

ナノ微粒子-ポリマーコンポジット(NPC)の粘度は、3.2 節で述べた屈折率格子を形成する過程においてナノ微粒子とモノマーの相互拡散に大きな影響を与える要素だと考えられている[4.1]。そこで本節ではコーンプレート型粘度計を用いた NPC の粘度の電子受容体添加濃度依存性およびナノ微粒子添加濃度依存性の究明を行った。

### 4.6.2 測定方法

粘度測定にはコーンプレート型粘度計 (HBDV-II+PCP, BROOKFIELD) を用い、サンプルの温度を一定に保つために冷却水循環装置を用いて粘度計のカップ内の温度を一定に保った。チラーは測定を開始する 30 分程度以上前に起動し、予め温度を一定にしておいた。温度が一定になったら、粘度計を起動し適当なスピンドルを取り付け、スピンドルとカップ間のギャップ設定を行った。本測定では比較的粘度が低い HBP 分散濃

度 0～10vol.%の試料では「CPA-40Z」、比較的粘度が高い HBP 分散濃度 15～40vol.%の試料では「CPA-51Z」を使用した。作製した試料を約 0.5cc 量り取りサンプルを水平に薄く広げ、サンプルカップを粘度計に設置した。サンプルの粘度が非常に高い場合、サンプルカップ設置後にトルク値が変動して安定するまでに時間がかかるため、トルク値が安定するまで静置した。粘度測定は粘度の値が十分安定するまで回転させ、粘度を記録した後トルク値が安定するまで安置するというサイクルを 4 セット行い、その平均値を用いた。

また、測定サンプルの組成比を表 4.6-1 に示す。表 4.6-1 (a)の組成比は 5.3.2 節の結果の原因究明を念頭に置いており、NPG 以外の組成比 HBP(20vol.%)/4-HBA/EDHA (3vol.%)/RB(2wt.%)を固定し、NPG を 2～10wt.%の間で 2wt.%ずつ割り振った。。一方、表 4.6-1 (b)の組成比は 6.3.1 節の結果の原因究明を念頭に置いており、HBP/4-HBA/EDHA (3vol.%)の組成において HBP を 0～40vol.%の間で 5vol.%ずつ割り振り、EDHA に対して RB と NPG をそれぞれ 2wt.%と 8wt.%に固定した。

表 4.6-1 粘度測定で用いた測定サンプルの組成比。

(a)					(b)				
HBP (vol.%)	4-HBA (vol.%)	EDHA (vol.%)	RB (wt.%)	NPG (wt.%)	HBP (vol.%)	4-HBA (vol.%)	EDHA (vol.%)	RB (wt.%)	NPG (wt.%)
20	77	3	2	2	0	97	3	2	8
20	77	3	2	4	5	92	3	2	8
20	77	3	2	6	15	82	3	2	8
20	77	3	2	8	20	77	3	2	8
20	77	3	2	10	25	72	3	2	8
					30	67	3	2	8
					35	62	3	2	8
					40	57	3	2	8

#### 4.6.3 電子受容体添加濃度依存性

表 4.6-1 (a)の組成比を用いた粘度の電子受容体（NPG）添加濃度依存性の結果を図 6.3-2 に示す。図 6.3-2 より、NPG の粘度 NPG の濃度が 2～10wt.%の範囲で変えた場合の NPG 濃度依存性は見受けられないことがわかる。そこで混合溶液全体の質量に対して加えた NPG の質量の割合を計算してみると、混合溶液全体の質量に対して加えた NPG の質量の割合の範囲は約 0.06～0.31%となっており、NPG 濃度を変化させても混合溶液全体に対する NPG の質量には大きな変化はないことがうかがえる。すなわち粘度の NPG 濃度依存性が見受けられない原因は、混合溶液全体の質量に対して加えた NPG の質量の割合が約 0.06～0.31% と非常に小さいためだと考えられる。

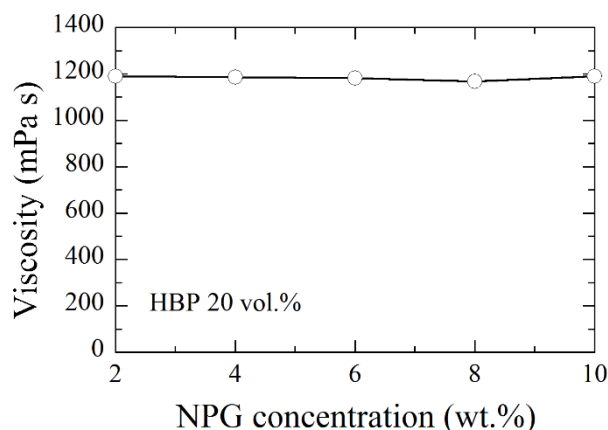


図 4.6-1 粘度の NPG 添加濃度依存性

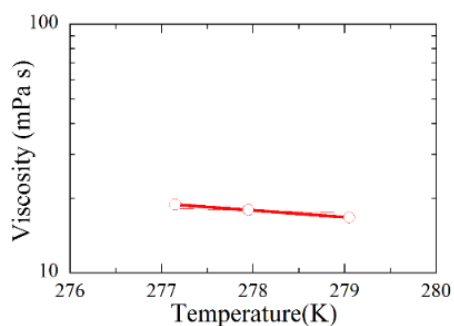
#### 4.6.4 ナノ微粒子添加濃度依存性

表 4.6-1 (b)の組成比の試料を用いて測定を行ったところ、HBP 分散濃度が 0vol.%および 40vol.%の測定時ではカップ内の温度を 25℃とした場合、粘度の値が測定可能レンジから外れてしまうためにエラーとなってしまった。そこで、温度 25℃における HBP 分散濃度が 0 および 40vol.%の溶液の粘度を導出するにあたって、次式を用いた[4.20]。

$$\mu = B \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (4.6-1)$$

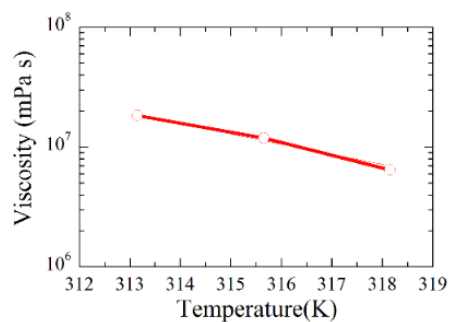
ここで、 $\mu$ [mPa・s]は粘度、 $B$ [mPa・s]は比例定数、 $E$ [J・mol]は流動活性化エネルギー、 $R$ [J・mol/K]は気体定数( $R = 8.314$  Jmol/K)、 $T$ [K]は絶対温度である。式(4.6-1)は Andrade の式と呼ばれ、粘度と温度の関係について記述した式である。HBP 分散濃度 0vol.%溶液の場合は 5℃付近、HBP 分散濃度 40vol.%溶液の場合は 40℃付近で温度を変化させたときの粘度を測定し、式(4.6-1)において各溶液の固有値である $B$ と $E$ の値を式(4.6-1)のフィッティングにより導出した。図 4.6-2 に Andrade の式を用いてフィッティングした HBP 分散濃度 0vol.%および 40vol.%溶液の粘度の温度依存性を示す。ここで、フィッティングパラメータとして式(4.6-1)の $B$ と $E$ の値を設定した。表 4.6-2 に Andrade 式によって導出したフィッティングパラメータである $B$ と $E$ の値、及びその結果を用いた温度 25℃における粘度の計算値を示す。

表 4.6-1 (b)の組成比において HBP 分散濃度が 5～35vol.%の溶液は、4.6.3 節と同様に温度を 25℃として測定を行った。以上の測定から得られた HBP 分散濃度 0～40vol.%溶液の粘度のデータを図 4.6-3 に示す。図 4.6-3 より、HBP 分散濃度の増加に伴って粘度が増加していることがわかる。これは、溶液の主な構成成分である HBP/4-HBA/EDHA のうち、4-HBA と EDHA の密度はそれぞれ 1.04 g/cm<sup>3</sup>と 1.15 g/cm<sup>3</sup>であるのに対し、HBP は 1.32 g/cm<sup>3</sup>と他の構成成分と比べて密度が大きいためだと考えられる。



y = M1*exp(M2/(8.314*M0))		
	値	エラー
m1	0.044606	0.50471
m2	13844	26115
カイ2乗	0.94915	NA
R	0.75661	NA

(a)



y = M1*exp(M2/(8.314*M0))		
	値	エラー
m1	1.7219e-20	1.1177e-19
m2	1.6205e+05	16696
カイ2乗	6.1161e+11	NA
R	0.99571	NA

(b)

図 4.6-2 粘度の温度依存性と Andrade の式によるフィッティングの結果。式(4.6-1) の  $B$  と  $E$  の値をフィッティングパラメータとし、(a)は HBP 分散濃度が 0vol.%、(b)は 40vol.% におけるグラフを表している。

表 4.6-2 Andrade の式によるフィッティングを用いて導出した  $B$  と  $E$  の値と温度 25°C における粘度  $\mu$  の計算値

HBP 分散濃度 (vol.%)	$B$ (mPa·s)	$E$ (J·mol)	$\mu$ (mPa·s)
0	$4.46 \times 10^{-2}$	$1.38 \times 10^4$	11.9
40	$1.72 \times 10^{-20}$	$1.62 \times 10^5$	$4.24 \times 10^8$

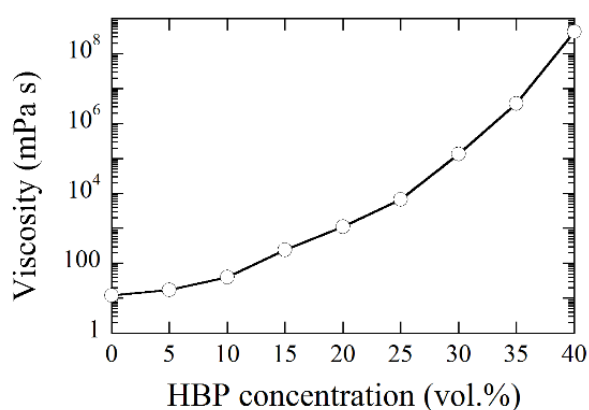


図 4.6-3 粘度の HBP 分散濃度依存性

## 参考文献

- [4.1] M. Ni Haiyan Peng, Yonggui Liao, Zhifang Yang, Zhigang Xue, and Xiaolin Xie, *Macromolecules* **48**, 2958 (2015).
- [4.2] K. Ishizu and A. Mori, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, (2000).
- [4.3] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2718 (1952).
- [4.4] Y. H. Kim, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4592 (1990).
- [4.5] J. M. J. Frechet, M. Henmi, I. Gitsov, S. Aoshima, M. R. Leduc, and R. B. Grubbs, *Science* **269**, 1080 (1995).
- [4.6] C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, R. B. Grubbs, and J. Dao, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 10763 (1995).
- [4.7] T. Otsu, K. Yamashita and K. Tsuda, *Macromolecules*. **19**, 287 (1986).
- [4.8] 4-Hydroxybutyl Acrylate, 東京化成工業株式会社,  
<https://www.tcichemicals.com/JP/ja/p/A1390>
- [4.9] D. Frackowiak, *J. Photochem. and Photobiol. B: Biol.* **2**, 399 (1988).
- [4.10] S. Ikeda and S. Murata, *Journal of Photochem. and Photobiol. A Chem.* **149**, 121 (2002).
- [4.11] R. L. Sutherland, V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, and T. J. Bunning. *J. Appl. Phys.* **96**, 951 (2004).
- [4.12] J. Keizer. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1494 (1983).
- [4.13] N. J. Turro, V. Ramamurthy and J.C. Scaiano 著, 「分子光化学の原理」, (丸善, 2003).
- [4.14] H. Veron, P. J. Hezel, D. A. Southard, *Proc. SPIE* **2218**, 41 (1995).
- [4.15] E. N. Leith, A. Kozma, J. Upatnieks, J. Marks, and N. Massey, *Appl. Opt.* **5**, 1303 (1966).
- [4.16] G. A. Brady and J. W. Halloran, *J. Mater. Sci.* **33**, 4551 (1998).
- [4.17] E. Andrzejewska, *Macromol. Symp.* **171**, 243 (2001).
- [4.18] H. Duran, S. Meng, N. Kim, J. Hu, T. Kyu, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, and T. J. Bunning, *Polymer* **49**, 534 (2008).
- [4.19] I. V. Khudyakov, J. C. Legg, M. B. Purvis, and B. J. Overton, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 3353 (1999).
- [4.20] G. Kaptay, *Z. Metallkd.* **96**, 24 (2005).

## 第5章 透過型体積格子のホログラフィック記録特性

### 5.1 概要

Tomita らは 2002 年にナノ微粒子を分散したナノ微粒子-ポリマーコンポジット(NPC)を提案し、透過型体積格子のホログラフィック記録において高屈折率変調、高記録感度、重合収縮の抑制、熱的安定性向上などの特徴を実証し[5.1-5.6]、有機ナノ微粒子である HBP を分散した NPC においてもより高い屈折率変調を有するホログラフィック回折格子を作製できることを報告している[5.7, 5.8]。そして 2020 年には、超高屈折率 HBP を分散した NPC を用いて格子間隔  $1.0\mu\text{m}$  の透過型ホログラフィック体積格子を作成した際に  $\Delta n_{\text{sat}} = 4.5 \times 10^{-2}$  もの値が得られることを実証している[5.9]。そこで本章では、初めに格子間隔  $1.0\mu\text{m}$  において、屈折率変調が非常に高い透過型体積格子の形成時に発生するオーバーモジュレーションしたホログラムの評価、および開始剤添加濃度依存性について述べる。次に、格子間隔を  $1.0\mu\text{m}$  から  $0.5\mu\text{m}$  に変更した際の屈折率変調への影響について述べ、最後に格子間隔  $0.5\mu\text{m}$  における記録強度依存性について述べる。

### 5.2 測定方法

本章の実験では波長  $532\text{nm}$  で二光束干渉露光を行い、同時に記録光とは別に波長  $632\text{nm}$  の光で回折効率の動特性を記録した。本節では、初めに実験フィルムの作成方法した後、測定手順および測定評価量について述べる。

#### 5.2.1 実験光学系と測定手順

図 5.2-1 に実験光学系を示す。記録光には波長  $532\text{nm}$  の Nd:YVO<sub>4</sub> レーザーを用いた。光強度調節は  $\lambda/2$  板で行い、そこから偏光プリズムを通して光学系上盤に対して垂直な s 偏光成分のみを取り出した。s 偏光にすることによって、二光束干渉露光を行った際に干渉縞のコントラストが格子間隔によらずに一定になる。その後に対物レンズ・ピンホール・レンズの光学系により高空間周波数ノイズを除去し、同時にビーム径を  $10\text{mm}$  に拡大してハーフミラーに入射させた。ハーフミラーを介してレーザービームを二分割し、光をミラーで反射させて、サンプル上で二光束干渉露光を行った。露光中に記録光とは別に、サンプルが光感度を持たない波長  $632.8\text{nm}$  の s 偏光 He-Ne レーザーを照射し、回折効率  $\eta$  の動特性を記録した。回折光が定常化するまで露光した後、 $532\text{nm}$  の記録用レーザービームをシャッターで遮って He-Ne レーザーのみをサンプルに入射し、Bragg 角を中心に、受光器に光が入射することが出来る最大角  $-15^\circ$  から  $15^\circ$  まで Bragg 角基準値から変化させて  $\eta$  の Bragg 角離調特性を測定した。その後、二光束で入射した  $532\text{nm}$  のレーザーの一方を遮った状態で、波長  $532\text{nm}$  の記録光での  $\eta$  を測定した。



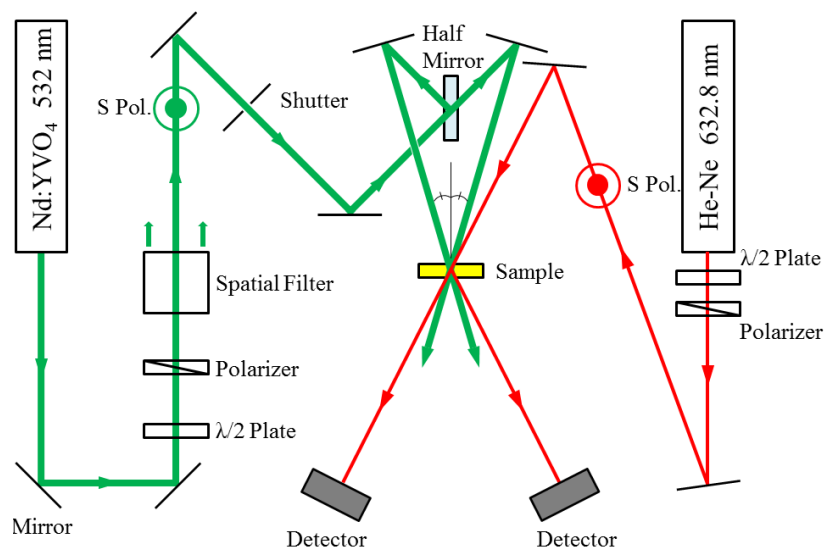


図 5.2-1 透過型体積格子のホログラフィック記録における実験光学系

### 5.2.2 実験フィルムの作成方法

透過型格子作成時に使用したフィルムの作成手順の概要を図 5.2-2 に示す。まず、長さ 75 mm のスライドガラス[S1112(松浪硝子工業)]を約 32.5mm と約 42.5 mm に切断したものを用意した。その長く切断したスライドガラスの上下にスペーサーを置き、その間に測定サンプルをガラスピペットの先端に付着させ自重で滴下することにより滴下した。切断したもう一方のスライドガラスを重ね、膜厚を薄くするためにスペーサーの部分をダブルクリップで挟み、約 10 分間静置したあと、60℃に設定したオーブンで約 30 分間ベークし、オーブンから取り出して約 10 分静置したものをフィルムとした。

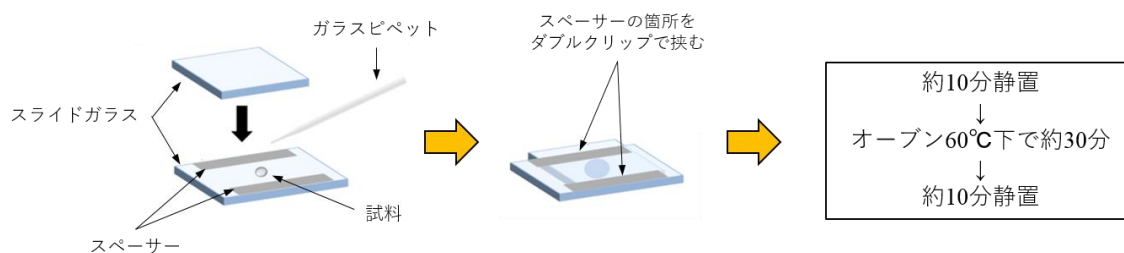


図 5.2-2 透過型格子作成時におけるフィルム作成の概要

### 5.2.3 測定評価量

#### (1) 回折効率

回折効率 $\eta$ は以下の式で定義した。

$$\eta = \frac{I_1}{I_0 + I_1}, \quad (5.2-1)$$

ここで、 $I_0$ は透過光強度、 $I_1$ は回折光強度である。レーザーがサンプルに入射、回折する際にはスライドガラスでの反射を考慮する必要があるが、サンプル面の法線に対して透過光と-1次での回折の角度は対称であるため無視できる。 $\eta$ の動特性の一例を図5.2-3(a)に示す。

## (2) 実効膜厚

透過型格子において、位相不整合時の回折効率 $\eta$ は以下の式[5.10]で表される。

$$\eta = \frac{1}{1 + \left(\frac{\Delta\alpha}{2\kappa}\right)^2} \sin^2 \left\{ \kappa L \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta\alpha}{2\kappa}\right)^2} \right\}, \quad (5.2-2)$$

また、位相不整合量 $\Delta\alpha$ は以下の式[5.10]で表される。

$$\Delta\alpha = -\frac{2\pi}{\Lambda} \sin \Delta\theta, \quad (5.2-3)$$

ここで、 $\kappa$ は式(2.3-34)で与えられる。 $\Delta\theta$ は媒質中のブラッグ角度 $\theta_B$ からのずれ、 $K$ は格子波数である。また、 $\kappa = 1/\sin^{-1} \sqrt{\eta_0}$  ( $\eta_0$ は位相整合時の回折効率) より、式(5.2-3)を式(5.2-2)に代入して次式を得る。

$$\eta = \frac{1}{1 + \left(\frac{\pi L \sin \Delta\theta}{\Lambda \sin^{-1} \sqrt{\eta_0}}\right)^2} \sin^2 \left\{ \sin^{-1} \sqrt{\eta_0} \left[ 1 + \left(\frac{\pi L \sin \Delta\theta}{\Lambda \sin^{-1} \sqrt{\eta_0}}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}, \quad (5.2-4)$$

露光後、5.2.1節で前述したように $\eta$ の Bragg 角離調特性を測定し、式(5.2-5)を用いてフィッティングを行うことで実効膜厚 $L$ を算出した。図 5.2-3(b)に式(5.2-5)を用いてフィッティングを行った Bragg 角離調特性の例 ( $L = 7.55\mu\text{m}$ ) を示す。

## (3) 飽和屈折率変調振幅

透過型格子の屈折率変調振幅 $\Delta n$ は、以下の Kogelnik の式[5.11]で与えられる。

$$\Delta n = \frac{\lambda \cos \theta_B}{\pi L} \sin^{-1} \sqrt{\eta_0}, \quad (5.2-5)$$

ここで、 $\lambda$ は読み出し光の真空中の波長、 $\theta_B$ は媒質中の Bragg 角、 $L$ は試料の実効膜厚である。波長 532 nm における $\Delta n(t)$ の動特性を以下の手順により算出した。

1. 図 5.2-3(a)に示した波長 633nm における回折効率の動特性 $\eta(t)$ の値と実効膜厚 $L$ を式(5.2-5)に代入して波長 633nm における屈折率変調振幅の動特性 $\Delta n(t)$ を算出
2. 露光後に測定した波長 532nm における回折効率 $\eta$ と実効膜厚 $L$ 、および式(5.2-5)より波長 532nm における屈折率変調振幅の定常値、すなわち飽和屈折率変調振幅 $\Delta n_{\text{sat}}$ を算出
3. 波長 532nm における $\Delta n_{\text{sat}}$ と波長 633nm における $\Delta n_{\text{sat}}$ の比を算出し、波長 633nm

における屈折率変調の動特性 $\Delta n(t)$ に対してかけ合わせることで、波長 532nm における屈折率変調の動特性 $\Delta n(t)$ を算出した。

上記の手順により算出した屈折率変調振幅の動特性の一例を図 5.2-4 に示す。本節では測定結果の考察に使用する値として、図 5.2-4 に示すような $\Delta n(t)$ の飽和値を意味する $\Delta n_{\text{sat}}$ を用いた。

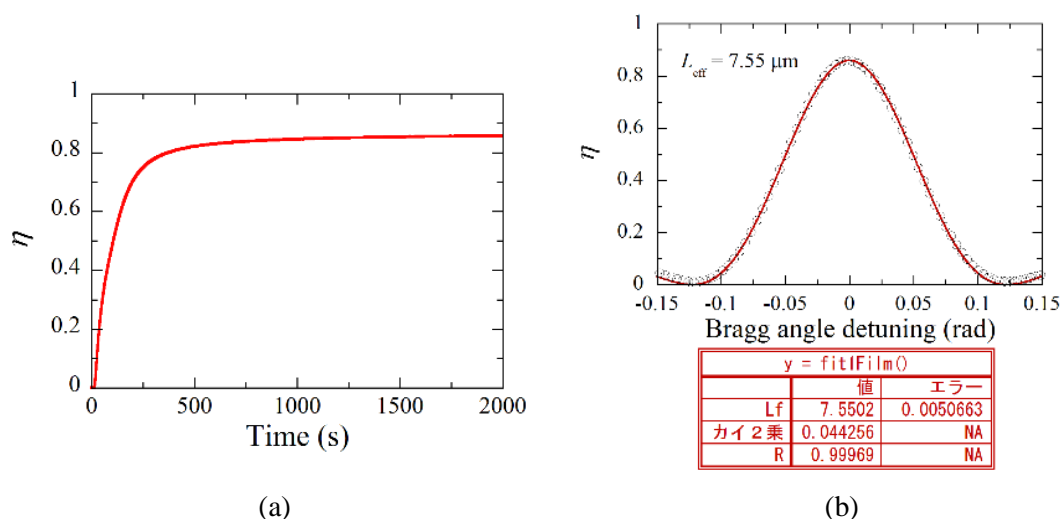


図 5.2-3 (a)  $\eta$ の動特性と(b)Bragg 角離調特性のフィッティングによる実効膜厚導出の例（検出波長は 633nm）

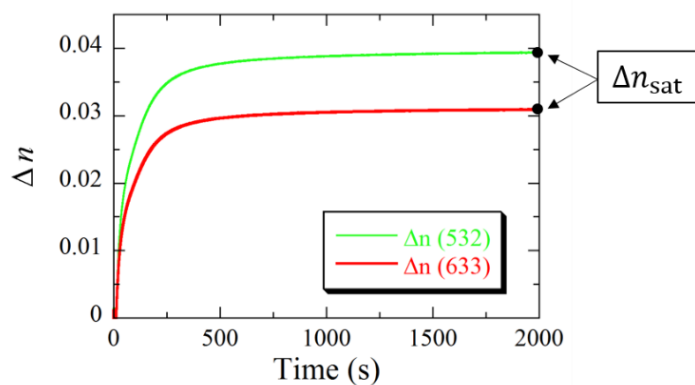


図 5.2-4 屈折率変調振幅の動特性と飽和屈折率変調振幅 $\Delta n_{\text{sat}}$

### 5.3 ホログラフィック記録特性

#### 5.3.1 オーバーモジュレーションしたホログラムの評価

$\Delta n_{\text{sat}} L$ が非常に大きな体積ホログラム格子では、オーバーモジュレーション[5.12]が発生し、回折効率 $\eta$ の Bragg 角離調特性においてサイドロープの値が大きなグラフが得られることが知られている。また、ホログラフィック散乱の影響によって膜厚方向に体積格子が一様に形成できず、屈折率変調の減衰が発生してしまうこともしられている。そこで本節では、図 5.2-2 の実験フィルム作成時に使用するスペーサーを 5, 10, 20, 30 $\mu\text{m}$  と変えて格子間隔 $\Lambda = 1.0\mu\text{m}$  におけるホログラフィック記録測定を行い、付録 C および付録 D の式をもとにホログラムの厚みによって変化する $\eta$ の Bragg 角離調特性を評価した。本節の測定で使用した測定サンプルの組成比を表 5.3-1 に示す。

表 5.3-1 オーバーモジュレーションの測定における測定サンプルの組成比

HBP	4-HBA	EDHA	RB	NPG
(vol.%)	(vol.%)	(vol.%)	(wt.%)	(wt.%)
20	77	3	2	4

図 5.2-2 の実験フィルム作成時に用いるスペーサーを 5 $\mu\text{m}$  および 10 $\mu\text{m}$  とした場合の $\eta$ の Bragg 角離調特性をそれぞれ図 5.3-1(a)、図 5.3-1(b)に示す。

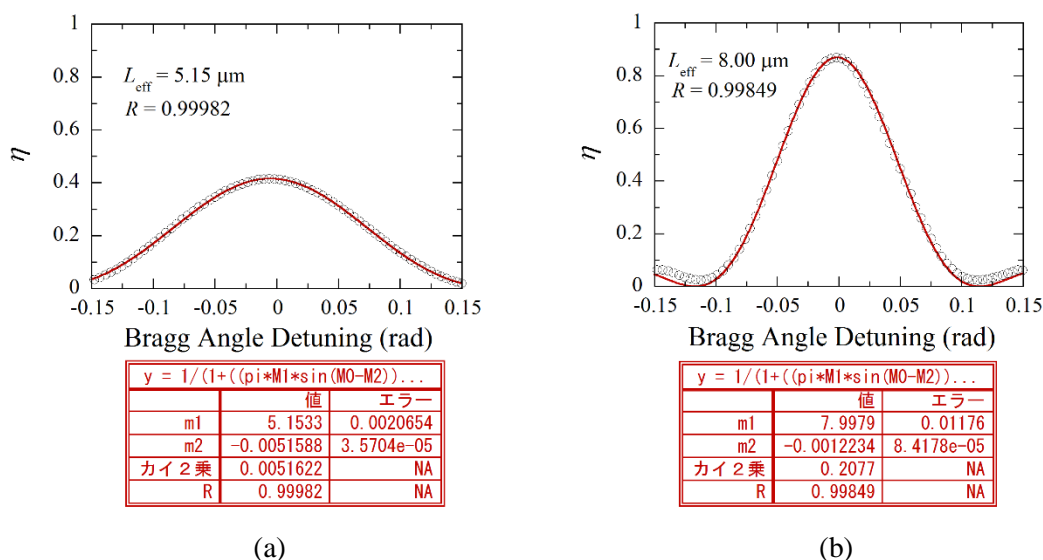


図 5.3-1 (a)スペーサー5 $\mu\text{m}$  および(b)10 $\mu\text{m}$  使用時の $\eta$ の Bragg 角離調特性

図 5.3-1 において、スペーサー5 $\mu\text{m}$  および 10 $\mu\text{m}$  使用時は第一象限において式(C-7)で表される $R$ 値が最大となり、各々の値は 0.9998、0.9985 と 1 に非常に近いいため実測値と理論曲線とのずれも非常に小さいことがわかる。

つづいて、スペーサーを 20 $\mu\text{m}$  および 30 $\mu\text{m}$  とした場合の $\eta$ の Bragg 角離調特性をそれぞれ図 5.3-2(a)と図 5.3-2 (b)に示す。図 5.3-2 ではスペーサー20 $\mu\text{m}$  および 30 $\mu\text{m}$  使用時ではそれぞれ第二象限、第四象限において $R$ 値が最大となった。しかし $R$ 値に着目すると、スペーサー20 $\mu\text{m}$  では約 0.86、スペーサー30 $\mu\text{m}$  では約 0.22 と、とりわけスペーサー30 $\mu\text{m}$  使用時では $R$ 値が低い値を示している。

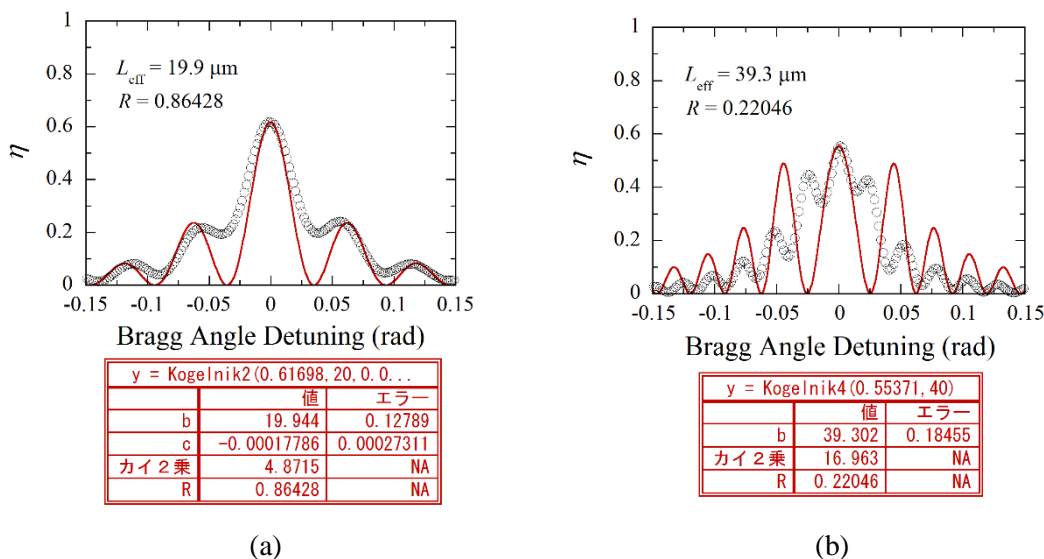


図 5.3-2 (a)スペーサー20 $\mu\text{m}$  および(b)30 $\mu\text{m}$  使用時の $\eta$ の Bragg 角離調特性

そこで、屈折率変調の減衰を考慮した式(C-2)を用いてスペーサー20 $\mu\text{m}$  および 30 $\mu\text{m}$  の Bragg 角離調特性のフィッティングを再度行った。図 5.3-3 に式(C-2)によってスペーサー20 $\mu\text{m}$  および 30 $\mu\text{m}$  の Bragg 角離調特性のフィッティングを行ったグラフを示し、表 5.3-2 に図 5.3-2 と図 5.3-3 のフィッティングの結果をまとめた表を示す。なお、表 5.3-2 には式(5.2-5)と式(C-2)の結果 ( $L$  の値) を各々用いて算出した $\Delta n_{\text{sat}}$ の値を加えた。表 5.3-2 より、式(C-2)の使用によってスペーサー20 $\mu\text{m}$  使用時の $R$ 値は約 0.86 から約 0.99、スペーサー30 $\mu\text{m}$  使用時の $R$ 値は約 0.22 から約 0.96 と双方ともに 1 に近づいたことがわかる。しかし、 $\Delta n_{\text{sat}}$ に着目すると式(C-2)と式(5.2-5)の使用時で $\Delta n_{\text{sat}}$ の値が異なることがわかる。これはホログラムの厚さ方向に発生する屈折率の減衰によって、実際に屈折率格子として回折作用を及ぼす実効的な膜厚が狭まったためだと考えられる。

以上よりオーバーモジュレーションしたホログラムを評価したところ、式(C-2)の方が式(5.2-5)よりも精度の高いフィッティングが行えることがわかった。これは式(5.2-5)が厚さ方向に均一な体積格子を前提とした式である一方、実際は $\Delta n_{\text{sat}} L$ が非常に大きな体積格子では屈折率の減衰が発生するためだと考えられる。しかし、式(C-2)によるフィッティングは式(5.2-5)よりも実効膜厚 $L$ が小さく算出され、その結果 $\Delta n_{\text{sat}}$ が高く算出されてしまう。よって、実験フィルム作成時にはオーバーモジュレーションが発生しない

ように、測定サンプルに応じてスペーサーの膜厚を選択する必要があると考えられる。

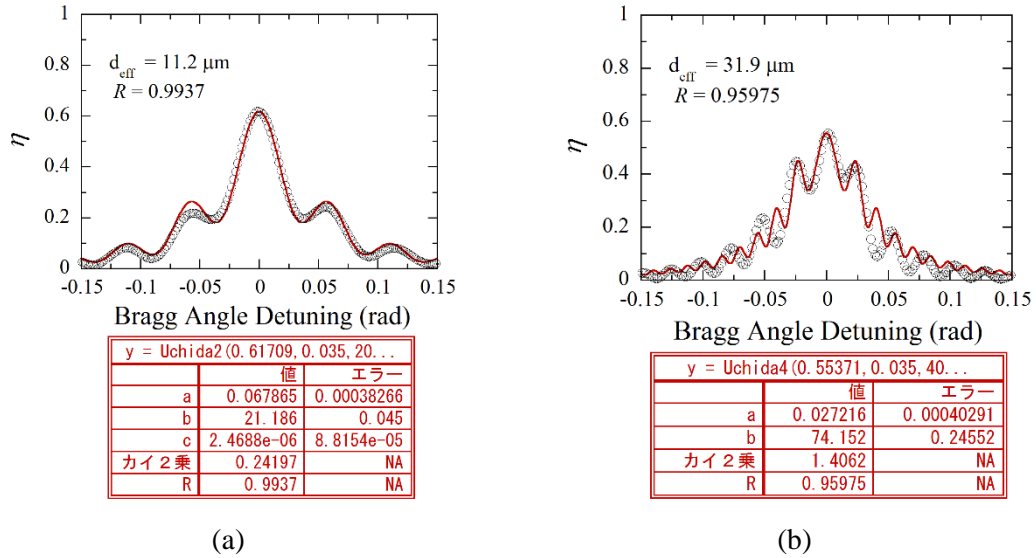


図 5.3-3 屈折率変調の減衰を考慮した $\eta$ の Bragg 角離調特性。(a)はスペーサー20 $\mu\text{m}$ 、(b)は 30 $\mu\text{m}$  使用時のデータを示している。

表 5.3-2 オーバーモジュレーションの測定におけるスペーサー20 $\mu\text{m}$  および 30 $\mu\text{m}$  使用時のデータのまとめ

スペーサー厚 ( $\mu\text{m}$ )	象限	式(C-2)使用時			式(C-2) 使用時		
		R 値	L( $\mu\text{m}$ )	$\Delta n_{\text{sat}}$	R 値	L( $\mu\text{m}$ )	$\Delta n_{\text{sat}}$
20	2	0.86428	19.9	$8.82 \times 10^{-3}$	0.9937	11.2	$1.57 \times 10^{-2}$
30	3	0.22046	39.3	$4.15 \times 10^{-3}$	0.95975	31.9	$5.12 \times 10^{-3}$

### 5.3.2 開始剤添加濃度依存性

表 5.3-3 に示すように NPG の濃度を 2~10wt.%の間で変化させた測定サンプルを用いて、格子間隔 $\Lambda = 1.0\mu\text{m}$  および記録光強度 3, 5, 10 $\text{mWcm}^{-2}$ における測定を行った。図 5.3-4 にその結果を示す。なお、本節以降の実験では実効膜厚 5~10 $\mu\text{m}$  程度のデータを得ることを目的として、スペーサーの膜厚を 5 $\mu\text{m}$  とした。

図 5.3-4(a)において各記録光強度のグラフを比較すると、横軸の各 NPG 濃度において記録光強度が 5 $\text{mWcm}^{-2}$ の場合に $\Delta n_{\text{sat}}$ が最大となる。また、 $\Delta n_{\text{sat}}$ の平均値に着目すると NPG 濃度 8wt.%の時に最大値をとる。よって透過型格子作成時の格子間隔 1.0 $\mu\text{m}$  および組成比 HBP(20vol.%)/4-HBA/EDHA (3wt.%)/RB(2wt.%)/ NPG における最適条件は記録光強度 5 $\text{mWcm}^{-2}$ 、NPG 濃度 8wt.%だと考えられる。また、図 5.3-4 (b)においても $\Delta n_{\text{sat}}$ の平均値に着目すると、図 5.3-4(a)と同様に記録光強度 5 $\text{mW/cm}^2$ 、NPG 濃度 8wt.%において $\Delta n_{\text{sat}}$ の平均値が最大となった。

上記の測定で得られたデータをもとに、種々の NPG 添加濃度における $\Delta n_{\text{sat}}$ の記録光

強度依存性を図 5.3-5 に示す。図 5.3-5 より、横軸の各記録光強度において NPG 濃度が 8wt.% の時に $\Delta n_{\text{sat}}$ の平均値が最大となることがわかる。

表 5.3-3 開始剤添加濃度依存性測定に用いた測定サンプルの組成比

HBP	4-HBA	EDHA	RB	NPG
(vol.%)	(vol.%)	(vol.%)	(wt.%)	(wt.%)
20	77	3	2	2
20	77	3	2	3
20	77	3	2	4
20	77	3	2	5
20	77	3	2	6
20	77	3	2	8
20	77	3	2	10

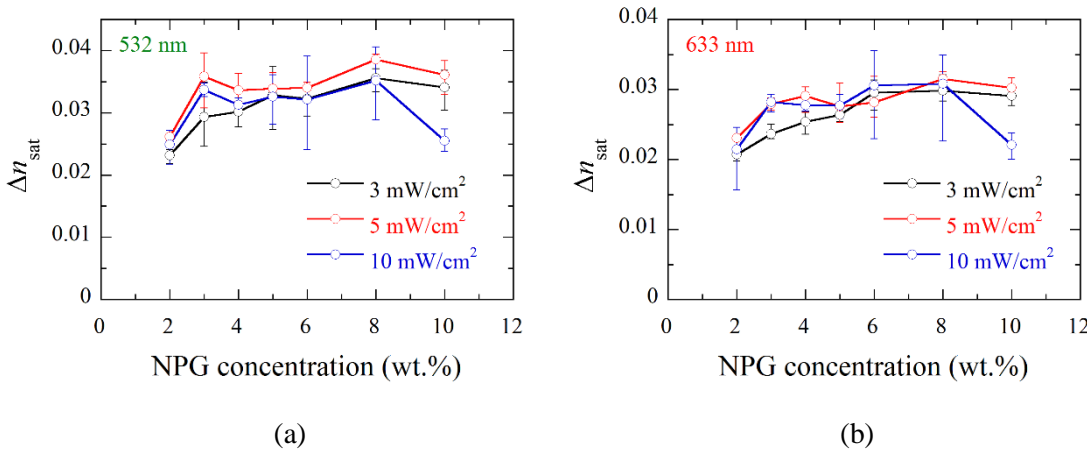


図 5.3-4 種々の記録光強度における $\Delta n_{\text{sat}}$ の NPG 濃度依存性。(a)は波長 532nm 、(b)は波長 633nm

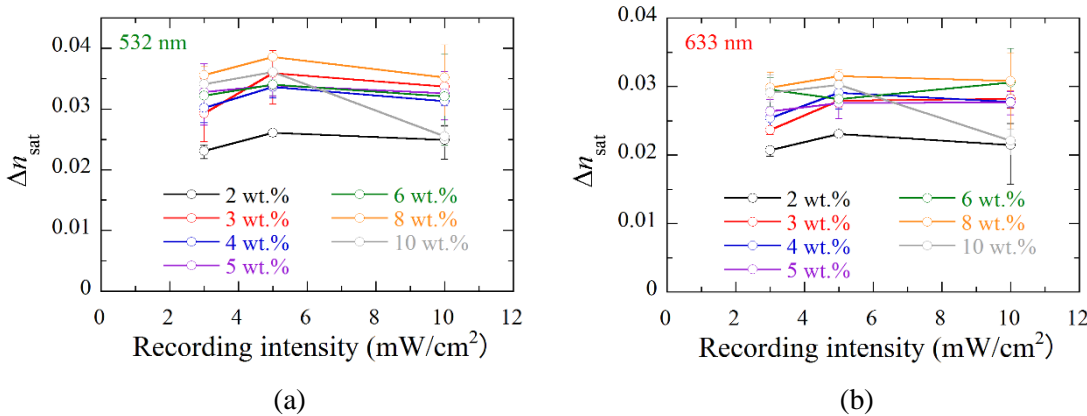


図 5.3-5 種々の NPG 添加濃度における $\Delta n_{\text{sat}}$ の記録光強度依存性。(a)は波長 532nm 、(b)は波長 633nm。

### 5.3.3 格子間隔の変化による飽和屈折率変調振幅への影響

5.3.1 及び 5.3.2 節の実験で設定していた格子間隔 $\Lambda = 1.0\mu\text{m}$ の値を $0.5\mu\text{m}$ に変えて測定を行った。本節の測定で使用した測定サンプルの組成比を表 5.3-4 に示す。また、記録光強度は $3, 5, 10\text{mW}/\text{cm}^2$ と変化させて測定を行った。その結果を図 5.3-6 に示す。

図 5.3-6 から、 $\Lambda = 1.0\mu\text{m}$ の場合は記録光強度が $5\text{mW}/\text{cm}^2$ のほうが $10\text{mW}/\text{cm}^2$ よりも $\Delta n_{\text{sat}}$ の値が大きい、反対に $\Lambda = 0.5\mu\text{m}$ の場合は $10\text{mW}/\text{cm}^2$ のほうが $5\text{mW}/\text{cm}^2$ よりも $\Delta n_{\text{sat}}$ の値が大きいことがわかる。また 5.3.4 節で述べるが、 $\Lambda = 0.5\mu\text{m}$ において記録光強度を $3\sim 100\text{mW}/\text{cm}^2$ とした場合、 $10\sim 70\text{mW}/\text{cm}^2$ では $\Delta n_{\text{sat}}$ は $\Delta n_{\text{sat}} = 3.0 \times 10^{-2}$ 近くの高い値を得た。よって測定サンプル HBP(20vol.)/4-HBA/EDHA(3vol.)/RB (2wt.)/NPG (4wt.)を用いた場合、格子間隔を $1.0\mu\text{m}$ から $0.5\mu\text{m}$ に変えたことによって記録光強度の最適値が $5\text{mW}/\text{cm}^2$ から $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上の範囲へと推移したと考えられる。

表 5.3-4 格子間隔変更時の測定における測定サンプルの組成比

HBP	4-HBA	EDHA	RB	NPG
(vol.%)	(vol.%)	(vol.%)	(wt.%)	(wt.%)
20	77	3	2	4

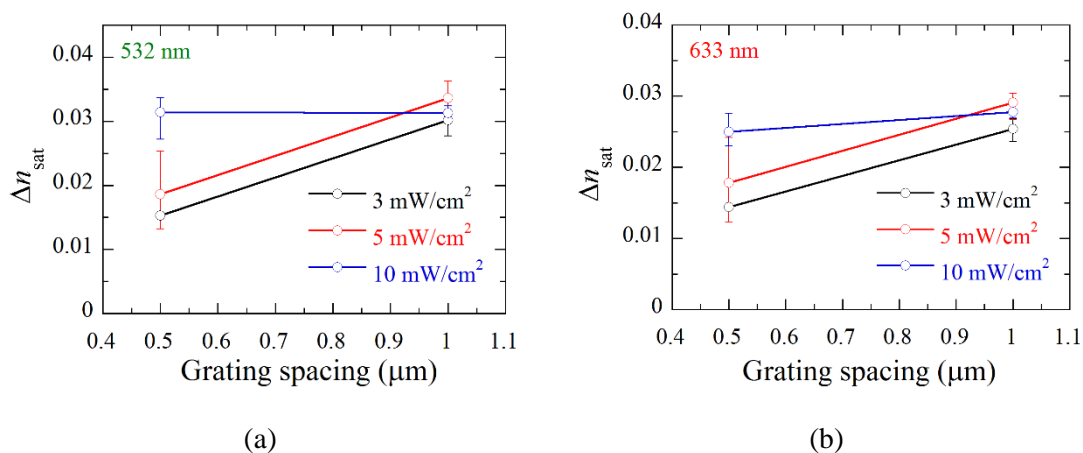


図 5.3-6 種々の記録光強度における格子間隔の変化による $\Delta n_{\text{sat}}$ の変化。(a)は波長 532nm、(b)は波長 633nm。

### 5.3.4 記録光強度依存性

本節では表 5.3-5 に示した組成比の測定サンプルを用いて、 $\Lambda = 0.5\mu\text{m}$  及び記録光強度 $3 \sim 100\text{mW}/\text{cm}^2$ における測定を行った。図 5.3-7 に $\Lambda = 0.5\mu\text{m}$  設計時の HBP 分散濃度 20 vol.% 及び 25vol.% 溶液における $\Delta n_{\text{sat}}$ の記録光強度依存性を示す。

図 5.3-7 において HBP 分散濃度 20vol.% のグラフに着目すると、記録光強度が $10\sim 70\text{mW}/\text{cm}^2$ の範囲で $\Delta n_{\text{sat}}$ は $3.0 \times 10^{-2}$ 近くの高い値を示す傾向がある。一方 HBP 分散



濃度 25vol.%のグラフに着目すると、20~100 mW/cm<sup>2</sup>の範囲では $\Delta n_{\text{sat}}$ は $1.5 \times 10^{-2}$ 程度であり、 $\Delta n_{\text{sat}} = 3.0 \times 10^{-2}$ と比べると低い傾向にある。一方、10 mW/cm<sup>2</sup>より小さくなるにつれて $\Delta n_{\text{sat}}$ が急激に増大し、3mW/cm<sup>2</sup>において波長 532nm において最大 0.04 もの大きな値が得られた。このように $\Delta n_{\text{sat}}$ の最大値が HBP 分散濃度 20 vol.% よりも HBP 分散濃度 25 vol.%の方が高くなった要因は、屈折率格子形成時のナノ微粒子層の成分の増加によるものと考えられる。しかし、記録光強度が 20 mW/cm<sup>2</sup>以上の場合には記録光強度増大に伴うゲル化時間の早期化[5.13]の影響が強く表れ、HBP が生長するポリマー鎖にトラップされたために、 $\Delta n_{\text{sat}}$ が低い傾向を示したと考えられる。

表 5.3-5  $\Lambda = 0.5\mu\text{m}$  における記録光強度依存性に用いた測定サンプルの組成比

HBP (vol.%)	4-HBA (vol.%)	EDHA (vol.%)	RB (wt.%)	NPG (wt.%)
20	77	3	2	4
25	72	3	2	4

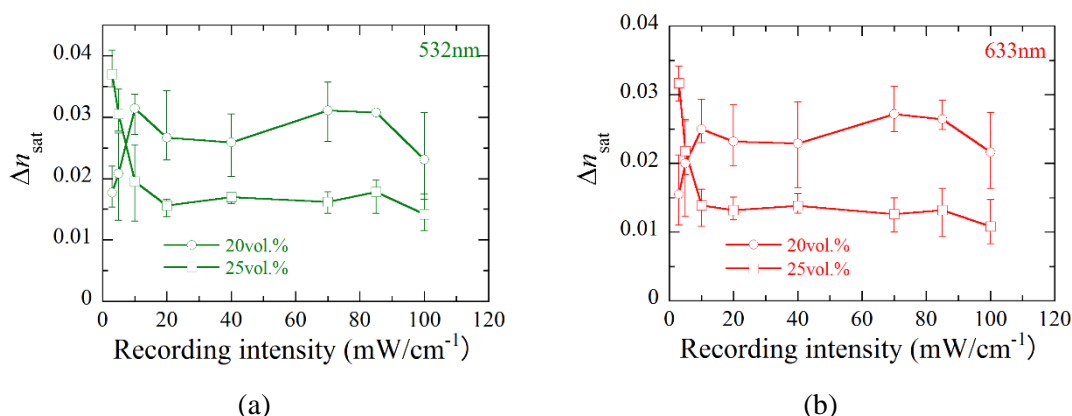


図 5.3-7 格子間隔 0.5  $\mu\text{m}$  設計時の HBP 分散濃度 20 vol.% 及び 25vol.% 溶液における  $\Delta n_{\text{sat}}$  の記録光強度依存性。(a)は波長 532nm、(b)は波長 633nm。

また図 5.3-7 のデータのうち、記録光強度 3, 40, 100mW/cm<sup>2</sup>の条件下で測定した実験フィルムの外観を図 5.3-8、実験フィルムの透過率に対する波長依存性を図 5.3-9 に示す。図 5.3-8 より、本実験で得られた実験フィルムの透明度が高い様子が観察できる。また、図 5.3-9 から、波長帯 400~800 nm の範囲において、HBP 分散濃度 20 vol.% 溶液使用時は透過率 90%以上、HBP 分散濃度 25 vol.% 溶液使用時は透過率 80%以上であることがわかる。

図 5.3-7 のデータのうち、記録光強度 3, 40, 100mW/cm<sup>2</sup>の条件下で測定した実験フィルムのホログラムの様子を図 5.3-10 に示す。図 5.3-10 において、図 5.3-7 のグラフの中でも  $3.0 \times 10^{-2}$  近くの  $\Delta n_{\text{sat}}$  が得られている図 5.3-10(b) ~ (d)のサンプルはきれいなホ

ログラムの様子が観測され、とりわけ $\Delta n_{\text{sat}}$ が 0.04 近く得られた図 5.3-10(d)のサンプルにおいて明瞭なホログラムの様子が観測された。

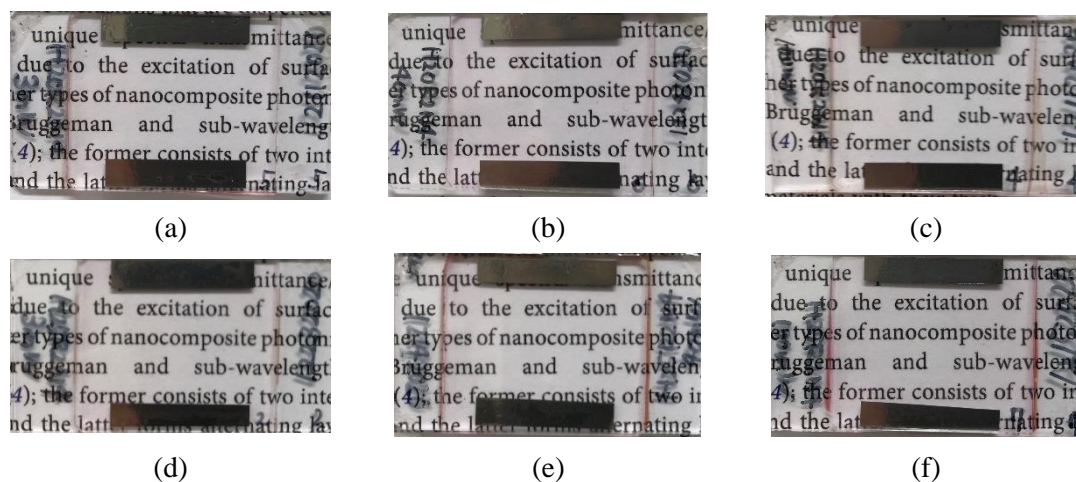


図 5.3-8 実験フィルムの外観。(a)～(c)はそれぞれ HBP 分散濃度 20vol.%溶液使用時の記録光強度 3, 40, 100mW/cm<sup>2</sup>、(d)～(f)はそれぞれ HBP 分散濃度 25vol.%溶液使用時の記録光強度 3, 40, 100mW/cm<sup>2</sup>。

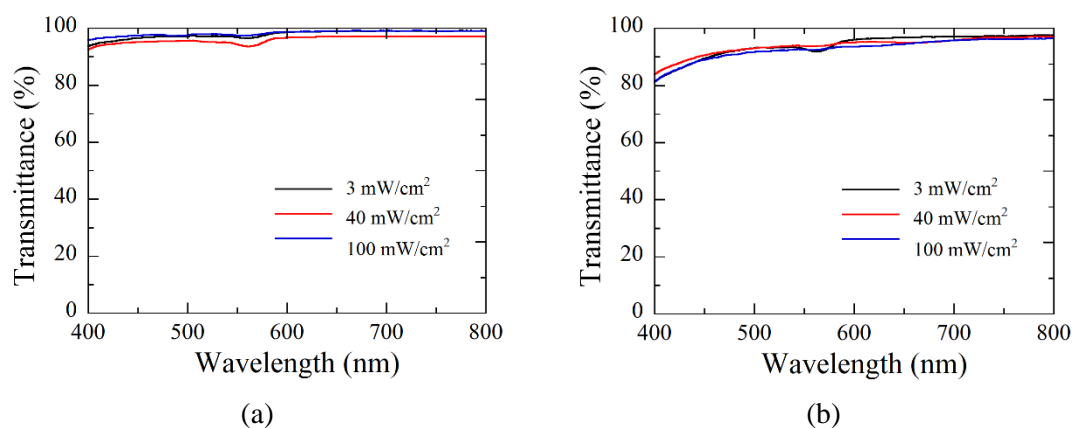
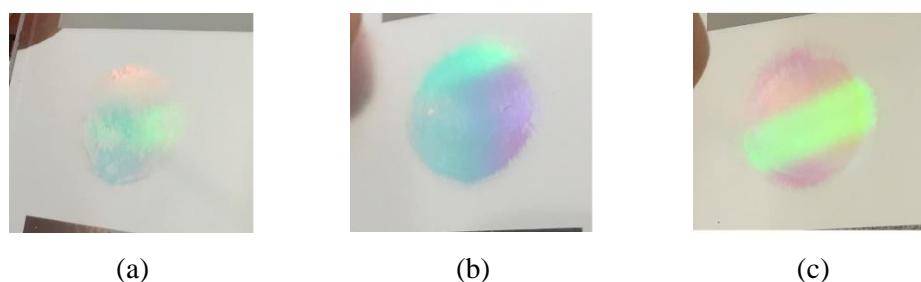


図 5.3-9 実験フィルムの透過率に対する波長依存性。(a)は HBP 分散濃度 20vol.%、(b)は HBP 分散濃度 25vol.%。





(d)



(e)



(f)

図 5.3-10 サンプルのホログラムの外観。(a)～(c)はそれぞれ HBP 分散濃度 20vol.%溶液使用時の記録光強度 3, 40, 100mW/cm<sup>2</sup>、(d)～(f)はそれぞれ HBP 分散濃度 25vol.%溶液使用時の記録光強度 3, 40, 100mW/cm<sup>2</sup>。

## 参考文献

- [5.1] N. Suzuki, Y. Tomita, and T. Kojima, Appl. Phys. Lett. **81**, 4121 (2002).
- [5.2] Y. Tomita, N. Suzuki, and K. Chikama, Opt. Lett. **30**, 839 (2005).
- [5.3] Y. Tomita, T. Nakamura, and A. Tago, Opt. Lett. **33**, 1750 (2008).
- [5.4] K. Momose, S. Takayama, E. Hata, and Y. Tomita, Opt. Lett. **37**, 2250 (2012).
- [5.5] K. Mitsube, Y. Nishimura, K. Nagaya, S. Takayama, and Y. Tomita, Opt. Mater. Express **4**, 982 (2014).
- [5.6] M. Kawana, J. Takahashi, S. Yasui, and Y. Tomita, J. Appl. Phys. **117**, 053105 (2015).
- [5.7] Y. Tomita, K. Furushima, K. Ochi, K. Ishizu, A. Tanaka, M. Ozawa, M. Hidaka, and K. Chikama, Appl. Phys. Lett. **88**, 071103 (2006).
- [5.8] Y. Tomita, H. Urano, T. Fukamizu, Y. Kametani, N. Nishimura, and K. Odoi, Opt. Lett. **41**, 1281 (2016).
- [5.9] Y. Tomita, T. Aoi, S. Hasegawa, F. Xia, Y. Wang, and J. Oshima, Opt. Express **28**, 28366 (2020).
- [5.10] Poch Yeh 著, 富田康生・北山研一訳, 「フォトリフラクティブ非線形光学」, (丸善, 1995).
- [5.11] H. Kogelnik, Bell Syst. Tech. J. **48**, 2909 (1969).
- [5.12] 小柳津聡子, 「高屈折率ハイパーブランチポリマーを用いたナノ微粒子-ポリマーコンポジットの透過型体積ホログラフィック記録特性」, (電気通信大学先進理工学科富田研究室平成 28 年度卒業論文).
- [5.13] 影山明久, 「低速中性子ビーム制御のためのナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子に関する研究」, (電気通信大学院基盤理工学専攻富田研究室令和元年度修士論文).

## 第6章 反射型体積格子のホログラフィック記録特性

### 6.1 概要

ナノ微粒子-ポリマーコンポジット(NPC)を含むホログラフィックフォトポリマー中に形成された反射型格子は波長および入射角度の強い選択性をもち、この特性を用いて透明な回折光学素子として利用することができる。そのため、ホログラフィック光学素子を用いた導波路型ヘッドマウントディスプレイ(HMD)など、ホログラフィックフォトポリマーによる反射型格子の開発が盛んに行われている[6.1-6.8]。本章では、初めに NPC による反射型格子のナノ微粒子分散濃度依存性測定について述べる。次に光重合開始剤系の濃度変更による記録光強度の低減化について述べる。最後に、反射防止膜コートスライドガラスを用いた更なる回折効率増大の検討について述べる。

### 6.2 測定方法

本章の実験では波長 532nm で二光束干渉露光を行い、十分な時間が経過した後に Bragg 角における回折効率の測定を行った。その後、回折効率 $\eta$ の Bragg 角離調特性から実効膜厚 $L$ を算出し、飽和屈折率変調振幅 $\Delta n_{\text{sat}}$ を算出した。本節では反射型体積格子の実験で用いた実験光学系について説明した後、実験フィルムの作成方法および測定評価量の導出方法について述べる。

#### 6.2.1 実験光学系と設計値

##### (1) 実験光学系と入射角の設定

図 6.2-1に反射型格子作成時の実験光学系を示す。記録光として波長532nmのNd:YVO<sub>4</sub> レーザーを用いた。初めにNd:YVO<sub>4</sub>レーザーから出射されたレーザービームを対物レンズ・ピンホール・レンズの光学系により高空間周波数ノイズを除去し、同時にビーム径を10mmに拡大してハーフミラーに入射させた。ハーフミラーに入射したレーザービームは二分割され、各々のレーザービームに $\lambda/2$ 板と偏光プリズムを經由させてs偏光成分のみを取り出し、ビーム径を6mm $\phi$ にしてミラーに反射させ、サンプル上で二光束干渉露光を行った。サンプルに対するレーザーの入射角を図 6.2-2に示す。二方向から入射するレーザーの入射角を同じにした場合、 $I_{\text{in}}$ のようにレーザーを入射した際にスライドガラス表面の反射光  $I_{\text{RF}}$  と試料内部の回折光  $I_{\text{diff}}$  が被ってしまう。そこで、二方向からのレーザーの入射角を双方とも60°に設定した後、時計回りに試料を3°傾けることで異なる角度 ( $\theta_{\text{G1}} = 57^\circ$ 、 $\theta_{\text{G2}} = 63^\circ$ ) で入射されるように設定した。また、透過型の光学系(図 5.2-1)ではハーフミラーの前に $\lambda/2$ 板と偏光プリズムを設置していたが、図 6.2-1の光学系ではハーフミラーによって二分割されたレーザーに対して各々 $\lambda/2$ 板と偏光プリズムを設置した。これにより $\lambda/2$ 板による各々のレーザービームの強度調

節が可能となる。その入射光強度に関する詳細は6.2.1節(3)で後述する。

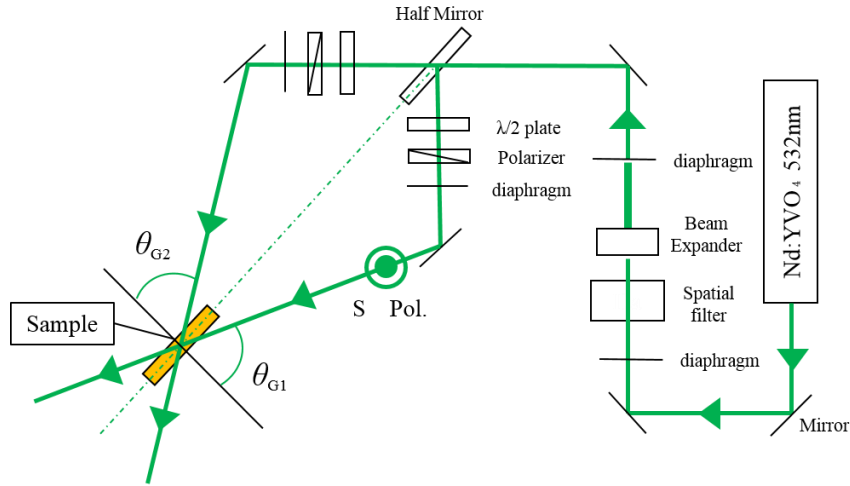


図 6.2-1 反射型格子記録用の実験光学系

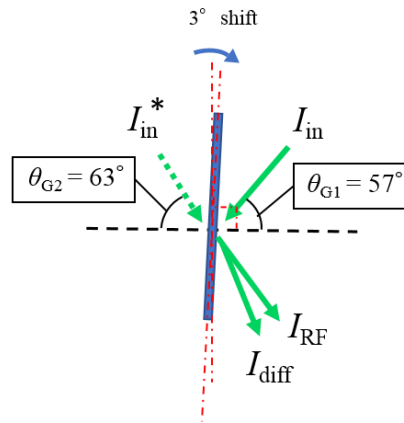


図 6.2-2 反射型光学系におけるホログラフィック露光時の入射角の設定

## (2) 入射光伝搬の様子と入射角に依存するパラメータ

図 6.2-3 に二方向からレーザーを入射した際の実験フィルム内部の模式図を示す。ここで、 $I_{in}$ と $I_{in}^*$ は各方向から入射したレーザーの光強度、 $\theta_{G1}$ と $\theta_{G2}$ は各レーザービームの空気中からの入射角、 $\theta_{G3}$ と $\theta_{G4}$ は各レーザービームのスライドガラス内部における屈折角、 $\theta_{G5}$ と $\theta_{G6}$ はフィルムの平行面に対する試料内部の各レーザービームの角度である。また、空気、スライドガラス、試料の屈折率をそれぞれ $n_{air}(=1)$ 、 $n_G$ 、 $n_0$ とおいた。スネルの法則より、 $\theta_{G1}$ と $\theta_{G3}$ 、 $\theta_{G2}$ と $\theta_{G4}$ にはそれぞれ以下の関係式が成り立つ。

$$\sin \theta_{G1} = n_G \sin \theta_{G3}, \quad (6.2-1)$$

$$\sin \theta_{G2} = n_G \sin \theta_{G4}. \quad (6.2-2)$$

同様にスネルの法則より、 $\theta_{G3}$ と $\theta_{G5}$ 、 $\theta_{G4}$ と $\theta_{G6}$ にはそれぞれ以下の関係式が成り立つ。

$$n_G \sin \theta_{G3} = n_0 \sin(90^\circ - \theta_{G5}), \quad (6.2-3)$$

$$n_G \sin \theta_{G4} = n_0 \sin(90^\circ - \theta_{G6}). \quad (6.2-4)$$

式(6.2-1)~式(6.2-4)より、 $\theta_{G5}$ と $\theta_{G6}$ は以下の式で表される。

$$\theta_{G5} = 90^\circ - \sin^{-1} \left( \frac{\sin \theta_{G1}}{n_0} \right), \quad (6.2-5)$$

$$\theta_{G6} = 90^\circ - \sin^{-1} \left( \frac{\sin \theta_{G2}}{n_0} \right). \quad (6.2-6)$$

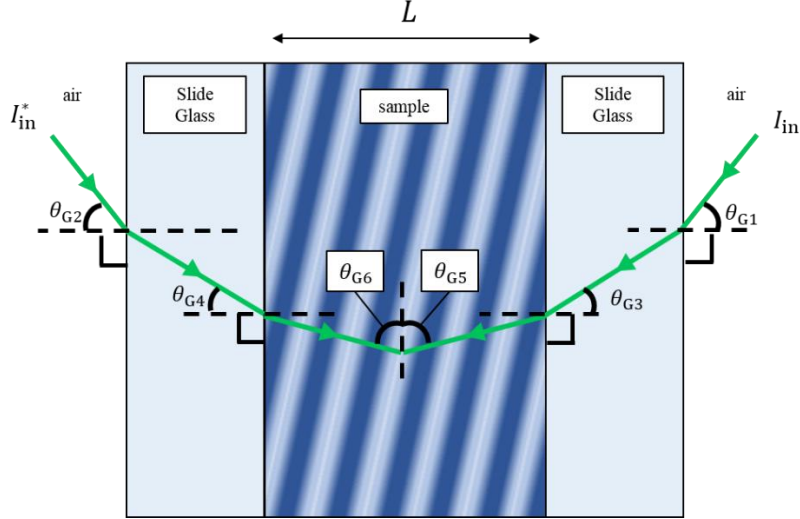


図 6.2-3 二方向からサンプルへレーザービームを入射させた時の配置

また、格子間隔 $\Lambda$ は以下の式で表される[6.9]。

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2n_0 \sin \theta_B}, \quad (6.2-7)$$

ここで、 $\lambda$ は入射レーザービームの波長、 $\theta_B$ は試料内部におけるブラッグ角である。反射型回折格子において、 $\theta_B$ は $\theta_{G5}$ と $\theta_{G6}$ を用いて以下の式で表される。

$$\theta_B = \frac{\theta_{G5} + \theta_{G6}}{2}. \quad (6.2-8)$$

よって式(6.2-5)~式(6.2-8)より格子間隔 $\Lambda$ は $\theta_{G1}$ と $\theta_{G2}$ を用いて以下の式で表される。

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2n_0 \sin \left[ 90^\circ - \frac{1}{2} \times \left\{ \sin^{-1} \left( \frac{\sin \theta_{G1}}{n_0} \right) + \sin^{-1} \left( \frac{\sin \theta_{G2}}{n_0} \right) \right\} \right]}. \quad (6.2-9)$$

また、図 6.2-2 で示したように二方向からのレーザービームを異なる入射角度で入射させた場合、格子に傾きが生じる。そのサンプル内部の様子を図 6.2-4 に示す。図 6.2-4 に示した $K$ は格子ベクトル、 $\phi$ は屈折率格子の傾き、 $\theta$ はレーザービームのサンプル内部における入射角を表している。この $\phi$ は式(2.4-21)より以下の式で表される。

$$\phi = \tan^{-1} \left( \frac{\sin \theta_{G6} - \sin \theta_{G5}}{\cos \theta_{G6} + \cos \theta_{G5}} \right). \quad (6.2-10)$$

フレネルの法則[6.10]より、空气中 s 偏光の光波が媒質 1（屈折率 $n_1$ ）から媒質 2（屈折率 $n_2$ ）に入射した際のフレネル反射係数 $r_s$ および電界のパワー反射率 $R_s$ は次式で与えられる。

$$r_s = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}, \quad (6.2-11)$$

$$R_s = |r_s|^2. \quad (6.2-12)$$

式(6.2-11)と式(6.2-12)より、空气中（屈折率 1）からスライドガラス（屈折率 $n_G$ ）に入射した場合のスライドガラスのパワー反射率 $R_{\text{glass}}$ は次式で表される。

$$R_{\text{glass}} = \left( \frac{\cos \theta_{G1} - n_G \cos \theta_{G3}}{\cos \theta_{G1} + n_G \cos \theta_{G3}} \right)^2. \quad (6.2-13)$$

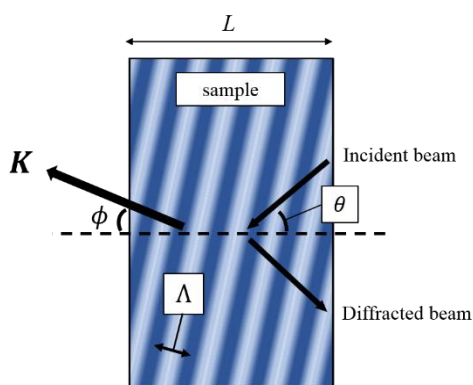


図 6.2-4 傾斜のある反射型格子作成時の格子ベクトルと格子の傾き

### (3) 入射光強度の設定

6.2.1 節(1)で前述したように二方向からのレーザービームを異なる角度で入射した場合、入射光の面積が異なってしまう。そのため入射光の面積にあわせて入射光強度を設定する必要がある。以下に二方向からのレーザービームが試料に対して同一強度で入射させるための計算方法を示す。

ビーム径が円状のレーザービームを入射した場合、実験フィルム内部での入射光は楕円状になる。その入射したレーザービームの様子を図 6.2-5 に示す。

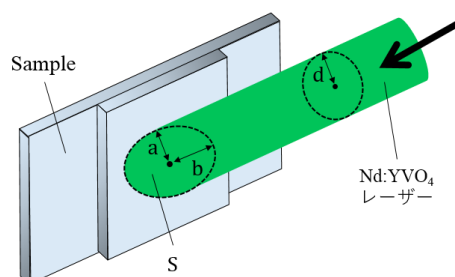


図 6.2-5 サンプルに入射するレーザービームの様子



楕円の短径を $2a$ 、長径を $2b$ 、Nd:YVO<sub>4</sub> レーザーのビームの直径を $d$ とした場合、楕円の面積 $S$ は次式のように表せる。

$$2a = d, \quad (6.2-14)$$

$$2b = \frac{d}{\cos \theta_{Gn}} (n = 3, 4), \quad (6.2-15)$$

$$S = \pi ab = \frac{\pi d^2}{4 \cos \theta_{Gn}}, \quad (6.2-16)$$

ここで、 $\theta_{Gn}$ は図 6.2-3 で示した各レーザービームのスライドガラス内部における屈折角を表し、 $\theta_{G1}$ 、 $\theta_{G2}$ に対してそれぞれ $\theta_{G3}$ 、 $\theta_{G4}$ である。式(6.2-16)より楕円の面積 $S$ と直径 $d$ による円の面積比 $\sigma$ は次式で表せる。

$$\sigma = \frac{S}{\pi d^2/4} = \frac{1}{\cos \theta_{Gn}}. \quad (6.2-17)$$

空気-スライドガラス間における反射率を $R$ 、空気中のレーザービームの入射光パワーを $P_{in}$ とくと、実験フィルムに入射する正味の入射光パワー $P_{in\_net}$ は次式で表せる。

$$P_{in\_net} = P_{in} \times (1 - R). \quad (6.2-18)$$

よって、空気中の入射光強度 $I_{in}$ と実験フィルム内部に入射する正味の入射光強度 $I_{in\_net}$ の関係式は、式(6.2-17)と式(6.2-18)より入射光の面積比と空気-スライドガラス間のパワーの損失を考慮すると次式で与えられる。

$$I_{in} = I_{in\_net} \times \frac{\sigma}{1 - R}. \quad (6.2-19)$$

6.3節において、記録光強度は二方向から入射するレーザービームによる $I_{in\_net}$ の和を意味しており、本章の実験では式(6.2-19)を用いて入射光強度 $I_{in}$ を算出し、露光前に設定を行った。

### 6.2.2 実験フィルムの作成方法

反射型格子作成時におけるホログラフィック記録測定に実際に使用したフィルムの作成手順の概略を図 6.2-6 に示す。測定サンプルをスペーサーとともにスライドガラスで挟み、オープンに置いてアニーリングを行う点は 5.2.2 節と同様である。ただし付録 A で後述するが、HBP 分散濃度が 35vol.% 以上の場合は粘度が非常に高く、60℃以下の温度ではフィルム状に広がるための十分な流動性が得られない。そこで HBP 分散濃度が 35vol.% 以上の溶液を用いる際は 80℃のオープンを用いてアニーリングを 30 分間行った。また、実効膜厚 10 ~15μm 程度のサンプルを得ることを目的として 10μm と 5μm のスペーサーを重ね合わせてフィルムとした。

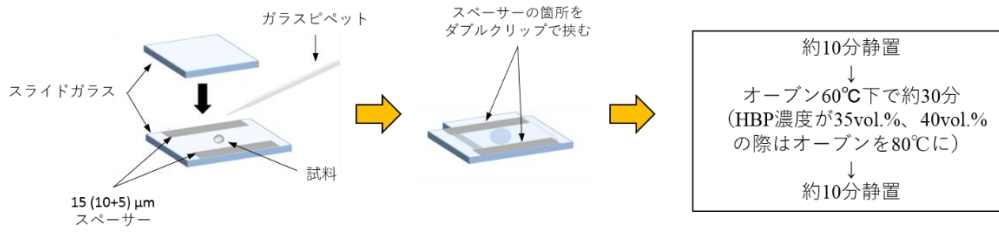


図 6.2-6 反射型回折素子作成時のフィルム作成の概要

### 6.2.3 測定評価量

#### (1) 回折効率

$I_{in}$ を空気中の入射光強度、 $I_{diff}$ を空気中の回折光強度、 $I_{in\_net}$ を試料に入射する正味の入射光強度、 $I_{diff\_net}$ を試料から出てくる正味の回折光強度と置いた場合、スライドガラスの反射率 $R_{glass}$ を用いて $I_{in\_net}$ と $I_{diff\_net}$ はそれぞれ以下の式で表される。

$$I_{in\_net} = I_{in} \times (1 - R_{glass}), \quad (6.2-20)$$

$$I_{diff\_net} = \frac{I_{diff}}{(1 - R_{glass})}. \quad (6.2-21)$$

また、正味の回折効率 $\eta_{net}$ は以下の式で表される。

$$\eta_{net} = \frac{I_{diff\_net}}{I_{in\_net}}. \quad (6.2-22)$$

式(6.2-20)～式(6.2-22)より $\eta_{net}$ は以下の式で表される。

$$\eta_{net} = \frac{I_{diff}}{I_{in}} \cdot \frac{1}{(1 - R_{glass})^2}. \quad (6.2-23)$$

#### (2) 実効膜厚

二光束干渉露光を行った後、さらに波長 532nm の LED で測定サンプルに対して一様露光をおこなった。そのサンプルの回折効率の Bragg 角離調特性を測定し、付録 E で後述する式(E.12)と式(E.13)を用いてフィッティングを行うことで実効膜厚 $L$ を算出した。図 6.2-7 にそのフィッティングを行った Bragg 角離調特性の例 ( $L = 9.05\mu m$ ) を示す。黒のプロットと点線は実測値、赤の曲線はフィッティング曲線を表している。

#### (3) 飽和屈折率変調振幅

反射型格子の屈折率変調振幅 $\Delta n$ は以下の Kogelnik の式[6.11]により与えられる。

$$\Delta n = \frac{\tanh^{-1}(\sqrt{\eta}) \times \lambda \sqrt{|c_R c_S|}}{\pi L}. \quad (6.2-24)$$

(2)で導出した実効膜厚 $L$ と露光後の Bragg 角における回折効率 $\eta_0$ 、そして付録 E で後述する式(E.4)と式(E.5)によって与えられる $c_R$ と $c_S$ 、及び $\lambda = 0.532\mu m$ を式(6.2-24)に代入することで飽和屈折率変調振幅 $\Delta n_{sat}$ を算出した。

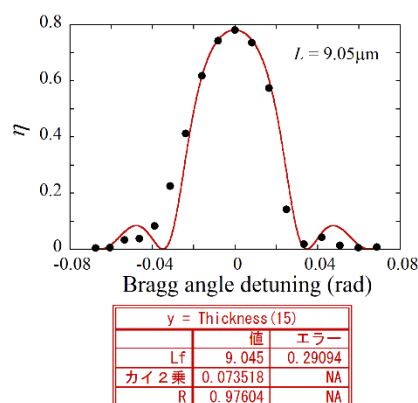


図 6.2-7 反射型格子のフィッティングによる実効膜厚導出の例（測定波長は 532nm）

## 6.3 ホログラフィック記録特性

### 6.3.1 ナノ微粒子分散濃度依存性

表 6.3-1 に示すように HBP を 20 ~ 40 vol.% と変化させた測定サンプルを用いた。また、RB と NPG の質量分率は 5.3.2 節の結果を踏まえて 2wt.% と 8wt.%（対 EDHA 比）とした。図 6.3-1 に種々の記録光強度における  $\eta_0$ 、 $L$ 、 $\Delta n_{\text{sat}}$  の HBP 分散濃度依存性を示す。

図 6.3-1 (a) から、記録光強度が  $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 、HBP の濃度が 40 vol.% の時に  $\eta_0$  が約 65% となり、他のデータと比較して最大となることがわかる。一方、図 6.3-1 (b) に着目すると、記録光強度が  $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 、HBP の濃度が 35 vol.% の時に  $\Delta n_{\text{sat}}$  が最大となることを示している。このように  $\eta_0$  と  $\Delta n_{\text{sat}}$  に着目した際に結果が異なる要因として、実効膜厚の違いが考えられる。改めて図 6.3-1 (a) に着目すると、HBP 分散濃度 40 vol.% の場合は実効膜厚の平均値が約  $13\mu\text{m}$  であるのに対して、HBP 分散濃度 35 vol.% の場合は約  $10\mu\text{m}$  である。式(6.2-22)より回折効率  $\eta_0$  は  $\Delta n$  と  $L$  を用いると  $\eta_0 = \tanh^2(\pi L \Delta n / \lambda \sqrt{|c_R c_S|})$  と表せることから、 $\Delta n$  が同じ場合は  $L$  が大きいほど  $\eta_0$  は大きくなる。すなわち、HBP の濃度が 40 vol.% のとき  $\eta_0$  が最大となった要因は実効膜厚が厚かったためといえる。以上より、HBP の濃度 35 vol.%、記録光強度  $200\text{mW}/\text{cm}^2$  が最適値であると考えられる。

表 6.3-1 反射型格子の HBP 分散濃度依存性測定時に使用した試料の組成比

HBP (vol.%)	4-HBA (vol.%)	EDHA (vol.%)	RB (wt.%)	NPG (wt.%)
20	77	3	2	8
25	72	3	2	8
30	67	3	2	8
35	62	3	2	8
40	57	3	2	8

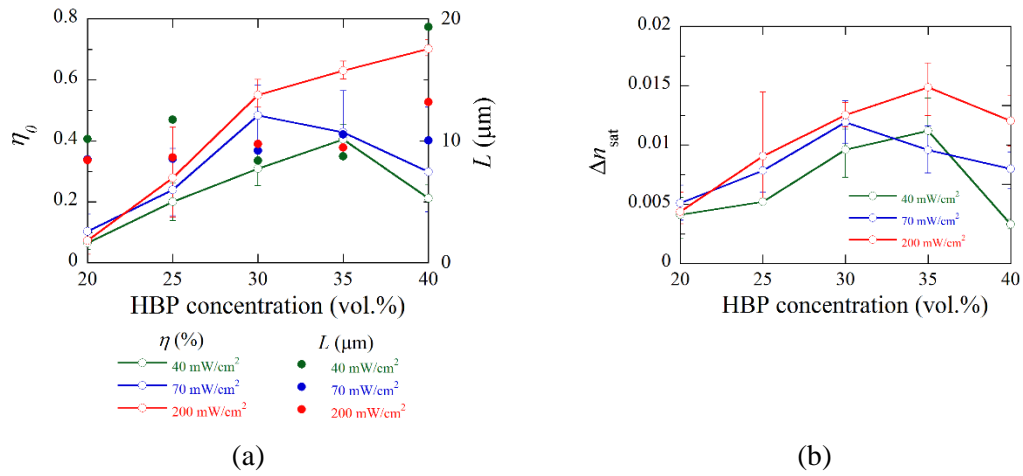


図 6.3-1 種々の記録光強度における $\eta_0$ 、 $L$ 、 $\Delta n_{\text{sat}}$ の HBP 分散濃度依存性。(a)は左の縦軸が $\eta_0$ で右の縦軸が $L$ のグラフ、(b)は $\Delta n_{\text{sat}}$ のグラフ。

### 6.3.2 開始剤系添加濃度増加時の記録光強度依存性

6.3.1 節の実験より HBP の濃度 35vol.%、記録光強度 200mWcm<sup>2</sup>で $\Delta n_{\text{sat}}$ の最大値を得た。しかし、ホログラフィック記録時において記録光強度 200mWcm<sup>2</sup>より低い記録光強度が望まれるため、6.3.1 節で測定サンプルに使用した光増感剤 RB の濃度 (EDHA に対して 2wt.%) よりも添加量を増やすことで、記録光強度の低減化を図った。

表 6.3-2 に本節の実験で使用した試料の組成を示す。一つ目の組成比は 6.3.1 節の実験で $\Delta n_{\text{sat}}$ の最大値が得られた組成比と同様のものを採用した。その試料に加え、HBP/4-HBA/EDHA の体積比 35:62:3 を同様にし、RB と NPG の添加量を一つ目の組成比に対して 2 倍 (各々 4wt.% と 16wt.%) とした NPC 溶液を用意し、各々の試料を用いて記録光強度 20 ~ 200mW/cm<sup>2</sup>における測定を行った。図 6.3-2 に HBP 分散濃度 35vol.%溶液の各開始剤系添加濃度における $\eta_0$ 、 $L$ 、 $\Delta n_{\text{sat}}$ の記録光強度依存性を示す。

表 6.3-2 反射型格子の記録光強度依存性測定における試料の組成比

HBP (vol.%)	4-HBA (vol.%)	EDHA (vol.%)	RB (wt.%)	NPG (wt.%)
35	62	3	2	8
35	62	3	4	16

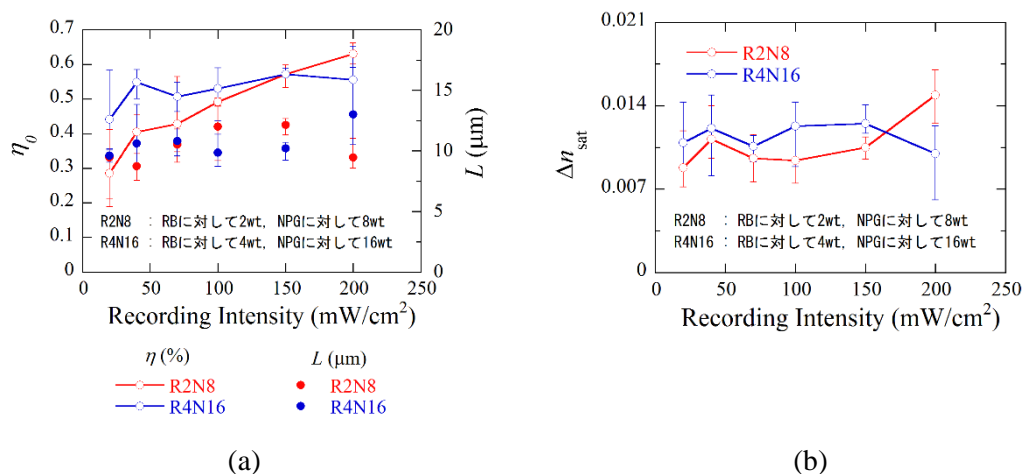


図 6.3-2 HBP 分散濃度 35vol.% 溶液の各開始剤系添加濃度における  $\eta_0$ 、 $L$ 、 $\Delta n_{\text{sat}}$  の記録光強度依存性。(a)は左の縦軸が  $\eta_0$  で右の縦軸が  $L$  のグラフ、(b)は  $\Delta n_{\text{sat}}$  のグラフ。

図 6.3-2 から RB と NPG を各々 2wt.% と 8wt.% 添加した場合は記録光強度を低くするほど  $\eta_0$  と  $\Delta n_{\text{sat}}$  が減少することがわかる。一方、RB と NPG を各々 4wt.%、16wt.% 添加した場合は記録光強度を 200mW/cm² から 40mW/cm² に低減した場合で、 $\eta_0$  の平均値は 55% 程度の値を維持し、 $\Delta n_{\text{sat}}$  においても 0.012 程度の値を維持している。以上より、RB と NPG の添加量を 2 倍にすることで、記録光強度を 200mW/cm² から 40mW/cm² に低減させた場合においても  $\eta_0$  と  $\Delta n_{\text{sat}}$  において高い値が保たれることがわかった。

### 6.3.3 反射型防止膜付きガラス基板の効果

反射型体積格子形成時において、反射防止膜 (AR コート) の有無によるフィルム内部におけるレーザービームの伝搬の違いを示した模式図を図 6.3-3 に示す。

図 6.3-3 (a) に示すように AR コート無しのスライドガラスの場合は、空気-ガラス間の屈折率差によってレーザービームがガラスから空気へ出る際の反射が多重に発生し、設計した二光束干渉露光の干渉縞パターンに対してノイズが発生すると考えられる。一方、図 6.3-3 (b) に示すように AR コート付きのサンプルの場合は空気-ガラス間の反射が抑制されることで設計通りの干渉縞パターンが得られ、そのパターンに従ってナノ微粒子層とポリマー層の形成が進むことが期待される。よって反射型体積格子を形成する際は、AR コートガラスを使用することでホログラフィック記録特性が向上すると考えられる。

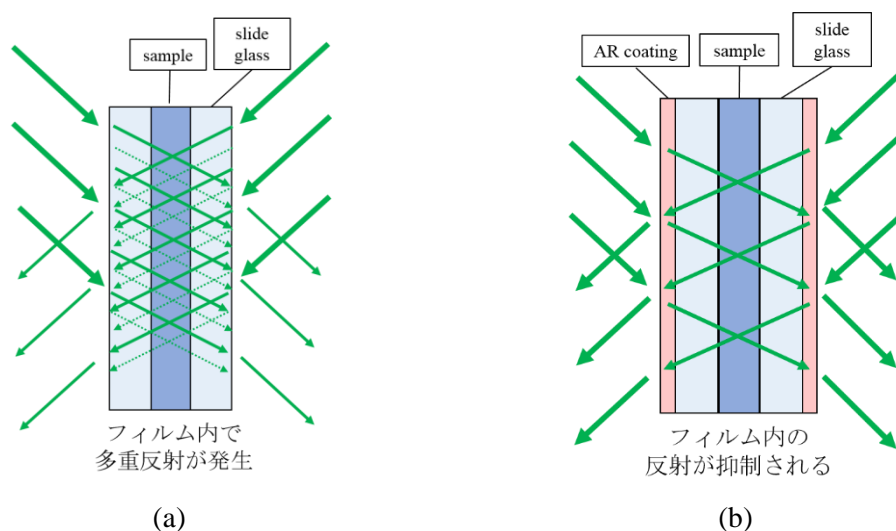


図 6.3-3 反射型体積格子形成時のフィルム内部におけるレーザー伝搬の模式図。(a)は AR コート無しのスライドガラス使用時、(b)は AR コートガラス使用時。

そこで本節では 6.3.1 節および 6.3.2 節で高い $\Delta n_{\text{sat}}$ の値が得られた各々の条件下において測定を行い、AR コート無しのスライドガラス使用時と比較を行った。本節の実験に用いた二種類の試料の組成比を表 6.3-3 に示す。表 6.3-3 では RB と NPG が各々 2wt.% と 8wt.% の試料を「組成比①」、4wt.% と 16wt.% の試料を「組成比②」とした。以降、試料の組成比を示す際はこれらの表現を用いる。

表 6.3-3 反射防止膜コートスライドガラス基板の測定における組成比

組成比	HBP (vol.%)	4-HBA (vol.%)	EDHA (vol.%)	RB (wt.%)	NPG (wt.%)
①	35	62	3	2	8
②	35	62	3	4	16

図 6.3-4 に組成比①、記録光強度  $200\text{mW}/\text{cm}^2$  による回折効率 $\eta$ の Bragg 角離調特性の測定結果を示す。図 6.3-4 (a)~(c)は AR コートガラス使用時、図 6.3-4 (d)~(f)は AR コート無しのスライドガラス使用時である。図 6.3-4 (a)~(c)における $\eta_0$ の 3 サンプル分の平均値を計算すると約 77%であり、一方で図 6.3-4 (d)~(f)における $\eta_0$ の 3 サンプル分の平均値は約 63%である。よって AR コートガラスの使用によって $\eta_0$ が増大し、実効膜厚  $10\mu\text{m}$  程度で 80%近くの $\eta_0$ が得られることがわかる。次に図 6.3-1 に AR コートガラスの測定結果を追加した結果を図 6.3-5 に示す。ここで、黒のプロットが AR コートガラス使用時のデータを表しており、AR コートガラスの使用によって $\eta_0$ および $\Delta n_{\text{sat}}$ の値が増大していることがわかる。

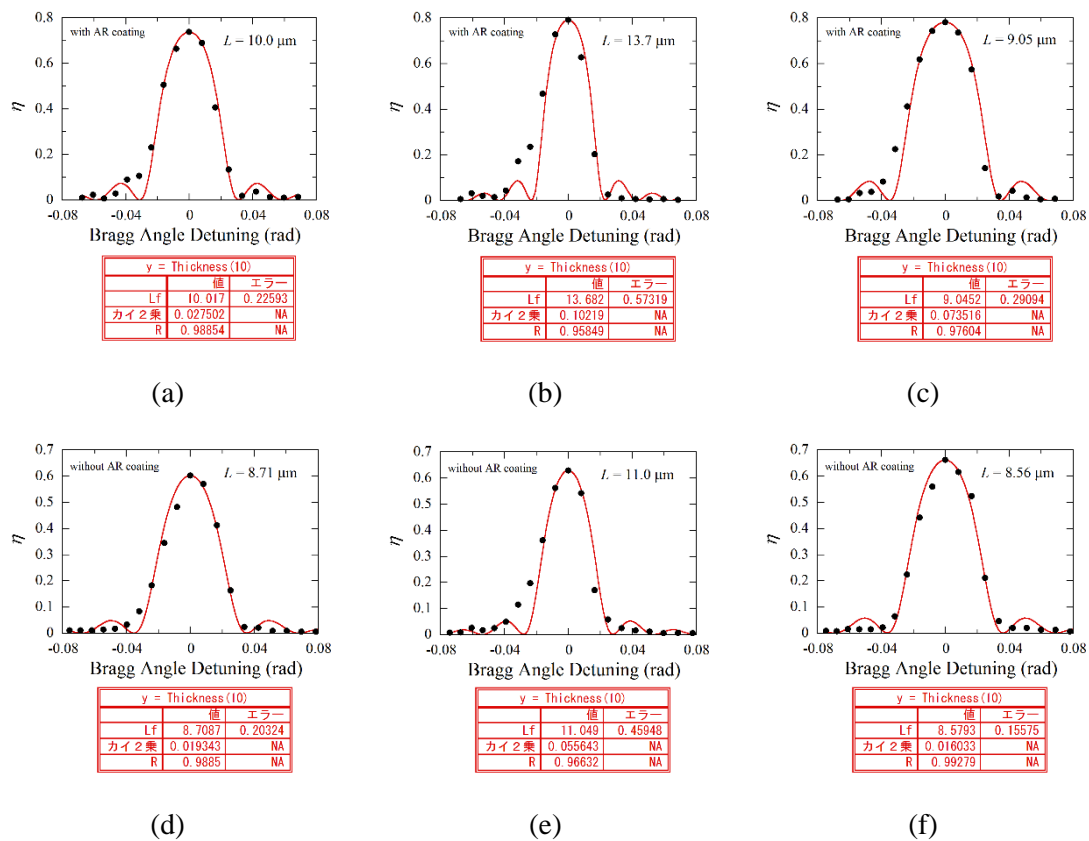


図 6.3-4 組成比①、記録光強度  $200\text{mW}/\text{cm}^2$  の場合の  $\eta$  の Bragg 角離調特性。(a)~(c)は AR コートガラス有り、(d)~(e)は AR コート無しのスライドガラス使用時。

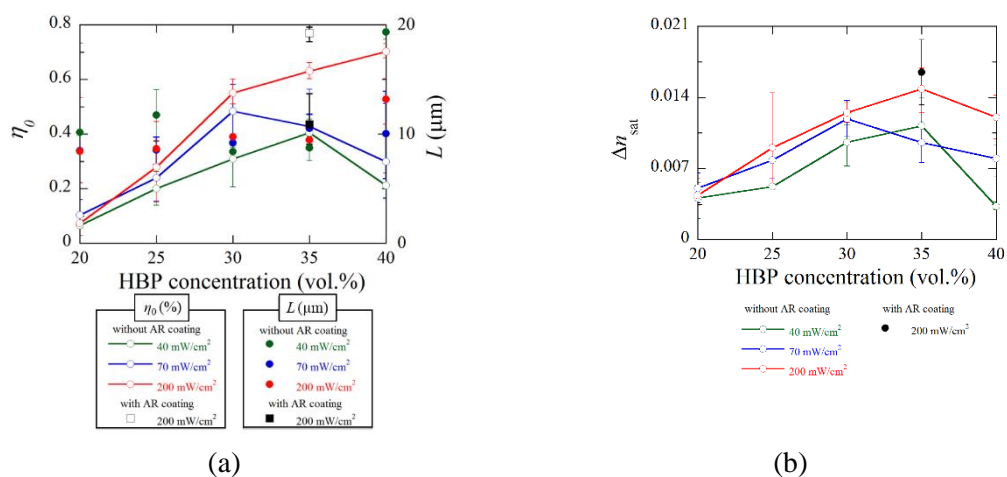


図 6.3-5 AR コート有りのデータを追加した種々の記録光強度における  $\eta_0$ 、 $L$ 、 $\Delta n_{\text{sat}}$  の HBP 分散濃度依存性。(a)は左の縦軸が  $\eta_0$  で右の縦軸が  $L$ 、(b)は  $\Delta n_{\text{sat}}$ 。

図 6.3-6 に組成比②、記録光強度  $40\text{mW}/\text{cm}^2$  による  $\eta$  の Bragg 角離調特性を示す。図 6.3-6 (a)~(c)は AR コートガラス使用時、図 6.3-6 (d)~(f)は通常のスライドガラス使用時

である。図 6.3-6(a)~(c)における $\eta_0$ の3サンプル分の平均値を計算すると約67%であり、一方で図 6.3-6(d)~(f)における $\eta_0$ の3サンプル分の平均値は約55%である。よって組成比②、記録光強度  $40\text{mW}/\text{cm}^2$ においても AR コートガラスの使用によって $\eta_0$ が増大していることがわかる。次に図 6.3-2 のグラフに AR コートガラスの測定結果を追加したグラフを図 6.3-7 に示す。図 6.3-7 において四角のプロットが AR コートガラス使用時のデータを表しており、AR コートガラスの使用によって $\eta_0$ と $\Delta n_{\text{sat}}$ の値が増大していることがわかる。以上の結果から、反射型体積格子を形成する際は AR コートガラスの使用によりホログラフィック記録特性が向上するといえる。

また、組成比①と組成比②の溶液をそれぞれ用いて測定した時に、AR コート有りの場合において $\Delta n_{\text{sat}}$ の最大値を得た実験フィルムの外観とホログラムの様子をそれぞれ図 6.3-8 と図 6.3-9 に示す。図 6.3-8(a)と図 6.3-8(b)を比較すると、図 6.3-8(b)のフィルムに若干の赤みが現れていることが観測できる。これは、組成比②が組成比①よりも RB の添加量を倍増させた影響だと考えられる。また、図 6.3-9 より明瞭なホログラムが記録されていることが観測される。

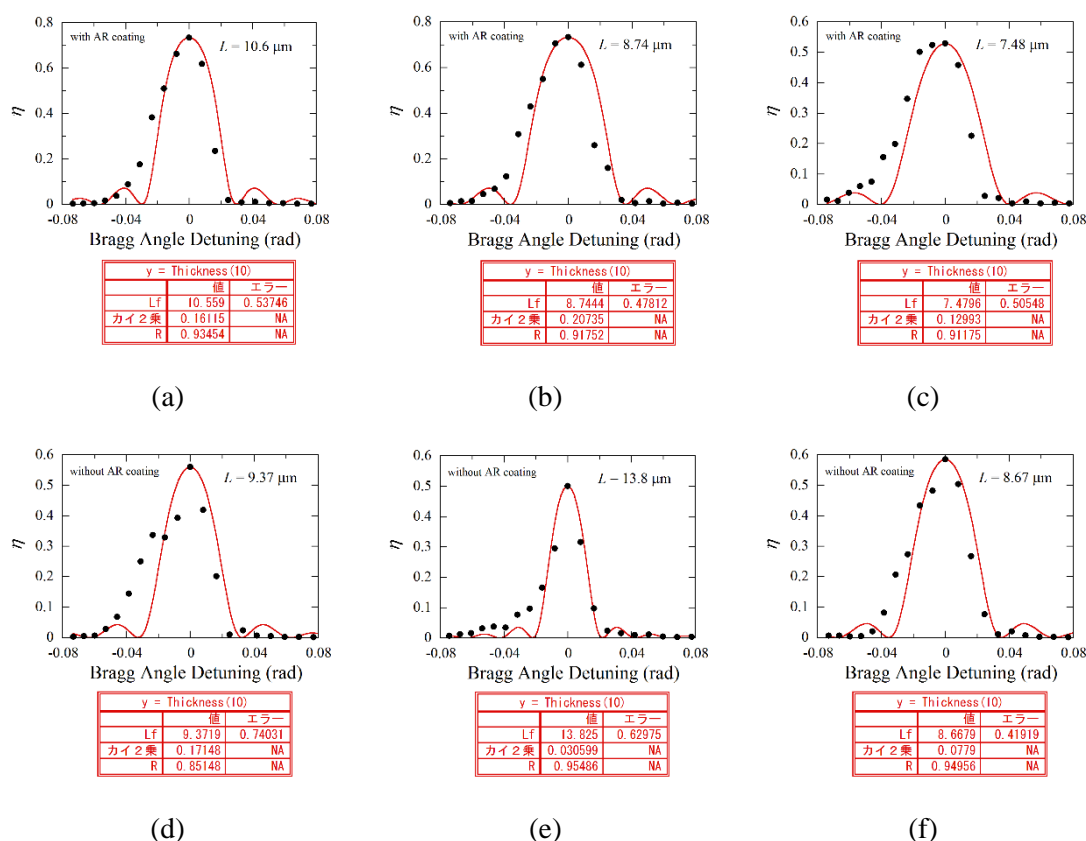
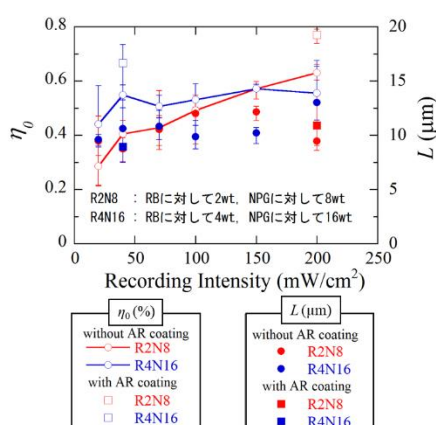
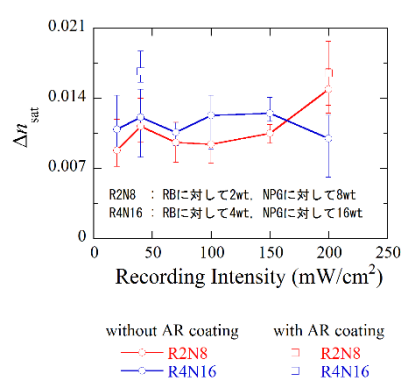


図 6.3-6 組成比②、記録光強度  $200\text{mW}/\text{cm}^2$  の場合の $\eta$ の Bragg 角離調特性。(a)~(c)は AR コートガラス有り、(d)~(e)は AR コート無しのスライドガラス使用時。



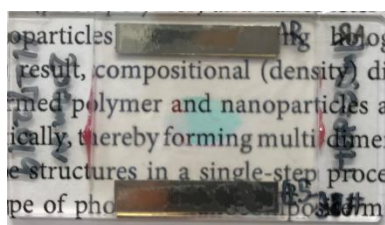


(a)

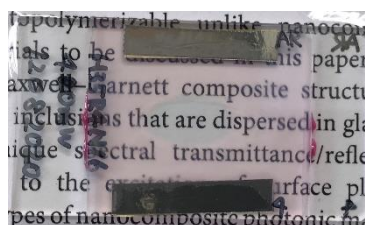


(b)

図 6.3-7 AR コート有りのデータを追加した種々の記録光強度における $\eta_0$ 、 $L$ 、 $\Delta n_{\text{sat}}$ の記録光強度依存性。(a)は左の縦軸が $\eta_0$ 、右の縦軸が $L$ 、(b)は $\Delta n_{\text{sat}}$ 。



(a)



(b)

図 6.3-8 各組成比において、AR コートガラス使用時に $\Delta n_{\text{sat}}$ の最大値を得た実験フィルムの外観。(a)は組成比①、(b)は組成比②。



(a)



(b)

図 6.3-9 各組成比において、AR コートガラス使用時に $\Delta n_{\text{sat}}$ の最大値を得た実験フィルムホログラムの様子。(a)は組成比①、(b)は組成比②。

## 参考文献

- [6.1] Y. Amitai, S. Reinhorn, and A. A. Friesem, Appl. Opt. **34**, 1352 (1995).
- [6.2] T. Ando, K. Yamasaki, M. Okamoto, T. Matsumoto, and E. Shimizu, Proc. SPIE **3637**, 110 (1999).
- [6.3] H. Mukawa, K. Akutsu, I. Matsumura, S. Nakano, T. Yoshida, M. Kuwahara, K. Aiki, and M. Ogawa, SID **39**, 89 (2008).
- [6.4] J. Piao, G. Li, M. Piao, and N. Kim, J. Opt. Soc. Kor. **17**, 242 (2013).
- [6.5] M. Piao and N. Kim, Appl. Opt. **53**, 2180 (2014).
- [6.6] H. Yeom, H. Kim, S. Kim, H. Zhang, B. Li, Y. Ji. S. Kim, and J. Park, Opt. Express **23**, 32025 (2015).
- [6.7] P. Zhou, Y. Li, S. Liu, and Y. Su, Opt. Express **26**, 22866 (2018).
- [6.8] M. Xu and H. Hua, Opt. Express **28**, 21165 (2020).
- [6.9] R. Fernandez Fernandez, S. Gallego Gallego, V. Navarro FusterFuster, C. Neipp, J. Francés, S. Fenoll, I. Pascual and A. Beléndez, Opt. Mater. Express **6**, 3455 (2016).
- [6.10] 富田康生 著, 「光波エレクトロニクス」, (培風館, 1997).
- [6.11] H. Kogelnik, Bell Syst, Tech. J. **48**, 2909 (1969).

## 第7章 結論

本論文ではヘッドマウントディスプレイ(HMD)の回折光学素子への応用を念頭に、有機ナノ微粒子である超高屈折率ハイパーブランチポリマー(HBP)を分散したナノ微粒子-ポリマーコンポジット(NPC)を用いて、緑色波長域における透過型及び反射型体積ホログラフィック格子の記録特性の向上について検討した。以下に得られた結果を記述する。

第一に、超高屈折率 HBP を分散した NPC の光重合特性をはじめとする諸特性について究明した。蛍光クエンチング特性の測定から、Rose Bengal (RB)と N-phenylglycine (NPG)を電子受容体/供与体の光重合開始剤系として添加した NPC 混合溶液において、NPG の RB に対する消光作用が確認され、HBP 分散濃度の増加に伴い NPG の消光作用が減衰することがわかった。この結果から、ナノ微粒子として HBP を分散した NPC における HBP 分散濃度の増加は RB と NPG による錯体形成を減少させ、光重合開始ラジカルの生成を抑制していると考えられる。次に光重合特性の測定から、HBP 分散濃度の増加に伴ってゲル化点及びゲル化時間が増大し、最終重合変換率は HBP 分散濃度 15~25 vol.%で1近くまで増大することがわかった。最後に粘度特性の測定から、HBP 分散濃度増加に伴い粘度が指数関数的に増大することがわかった。

第二に、透過型体積格子のホログラフィック記録特性の究明を行った。波長 532 nm のレーザーを用いて格子間隔0.5  $\mu\text{m}$  のホログラムの記録を行い、HBP分散濃度25vol.%、記録光強度 3mW/cm<sup>2</sup>において $\Delta n_{\text{sat}} = 4.1 \times 10^{-2}$ を得た。この値は2020年に発表した論文[Y. Tomita, T. Aoi, S. Hasegawa, F. Xia, Y. Wang, and J. Oshima, Opt. Express **28**, 28366 (2020).]で報告した値(格子間隔 1 $\mu\text{m}$  で $\Delta n_{\text{sat}} = 4.5 \times 10^{-2}$ )と同等の結果である。

第三に、反射型体積格子のホログラフィック記録特性の究明を行った。波長 532 nm のレーザーを用いて格子間隔0.2  $\mu\text{m}$  のホログラムの記録を行い、HBP分散濃度35vol.%、記録光強度 200mW/cm<sup>2</sup>において $\Delta n_{\text{sat}}$ が最大となることがわかった。そして HBP 分散濃度 35vol.%溶液の組成における RB と NPG の添加濃度を倍増させることにより、記録光強度を 200 mW/cm<sup>2</sup>から 40 mW/cm<sup>2</sup>に低減できることがわかった。さらに、反射防止膜コートスライドガラスの使用により回折効率および $\Delta n_{\text{sat}}$ が増大し、 $\Delta n_{\text{sat}} = 2.0 \times 10^{-2}$ 、膜厚 9 $\mu\text{m}$  程度で $\eta \sim 80\%$ が得られ、超高屈折率 HBP を分散した NPC が HMD への応用に有用であることがわかった。

以上に述べたように、超高屈折率 HBP 分散ナノ微粒子-ポリマーコンポジット格子の高屈折率変調化により、高機能なヘッドマウントディスプレイの実現が期待できることが分かった。以下に今後研究すべき項目について述べる。

1. 格子間隔 0.5  $\mu\text{m}$  における透過型体積ホログラム記録時に、HBP 分散濃度 30vol.% においても同様に記録光強度依存性を測定して高屈折率変調化を検討する。
2. 超高屈折率 HBP を分散した NPC を用いて、種々の HBP 分散濃度における格子間隔依存性を測定する。

3. 傾斜のある反射型体積ホログラムの記録時は格子形成に伴って回折角が変化するため、その回折角の時間変化に追従して回折光をモニタリングできる光学系を検討する。
4. 超高屈折率 HBP を分散した NPC を用いて、赤色及び青色波長帯においても同様に高い回折効率を持つ反射型体積格子が得られるか検討する。

項目 2 についての詳細を以下に記述する。現在までの研究で HBP の最適分散濃度が格子間隔  $1\text{ }\mu\text{m}$  では 23vol.%、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$  では 25vol.%、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$  では 35vol.% と格子間隔によって異なることが判明している。しかし、格子間隔  $1\text{ }\mu\text{m}$  と  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  は透過型格子、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$  は反射型格子であり、実験条件が統一されていない。そのため条件を統一して格子間隔依存性を測定することで、格子間隔や  $\Delta n_{\text{sat}}$ 、粘度、ゲル化時間等の関連性を推測できるデータが得られると考えられる。なお、図 6.21 の反射型の光学系を用いた場合は付録 E で後述するように格子間隔の制限がある。よって格子間隔依存性を測定する場合には図 5.21 で示した透過型格子の光学系、もしくは実験フィルムに傾斜のついたプリズムを挟むことで入射角の減少を抑えた反射型格子の光学系を使用する必要がある。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、直接の指導と助言を頂いた富田康生教授に深く感謝申し上げます。本実験にあたり、試料の提供などの多大なご協力を頂いた日産化学株式会社の皆様に心より感謝致します。また、研究を円滑に進める上で支援して下さった秘書の原美奈子氏、研究に関して助言をして下さった青井紀氏、磯由布子氏、Feng Xia 博士、成田麻子博士に深く感謝致します。最後に、共に研究活動に励んだ影山明久氏、佐藤謙太氏、佐藤友彦君、清川歩夢君、留学生の Yueheng Wang 氏に感謝致します。

## 付録 A ハイパーブランチポリマー分散ナノコンポジットの調合方法

本実験における測定サンプル作成時において、HBP の濃度に応じた溶液の混合方法で調合を行った。その理由は HBP の濃度が 30vol.% より大きくなるとミックスローター (VMRC-5/2-8039-01, アズワン株式会社) を用いて完全に溶解させるのが困難だったためである。以下に HBP の濃度に応じた測定サンプルの作成方法を示す。

### (1) HBP の濃度が 20 ~ 30 vol.% の場合

図 A.1 に HBP 分散濃度が 20 ~ 30 vol.% の場合における測定サンプルの調合の概要を示す。調合は主に以下の 3 ステップである。

1. HBP と 4-HBA、EDHA の三種類を混合した溶液 (以下、種溶液と記す) を作成する。今回は HBP の濃度が 3 通りの種溶液を用いた。HBP、4-HBA、EDHA の体積分率の比率がそれぞれ 25:72:3、30:67:3、35:62:3 となるように材料を添加し、このバイアルをミックスローターにそれぞれ設置し、温度を 50 度に設定して攪拌した。
2. RB と 4-HBA の混合溶液 (以下、混合溶液①とする)、NPG と 4-HBA の混合溶液 (以下、混合溶液②とする) を目的の添加濃度に合わせて作成した。全体の質量にたいして RB および NPG は少ないが、このように一度 4-HBA に溶かすことによって微小な質量の調整が可能になる。また、4.4 節の蛍光クエンチング特性の測定時は NPG の添加量が EDHA に対して 40wt.% と多く、全ての材料を一度に滴下した場合、析出してしまう場合がある。そこで 4-HBA を溶媒として各々 RB と NPG をとくことで RB および NPG の析出を抑えた。
3. 別の大きなバイアルに EDHA、混合溶液②、混合溶液③、種溶液の順で滴下した。このバイアルを回転数 60rpm に設定した遊星回転式攪拌機 (AXIS マゼキー C-30、大洋技研) で 2 分攪拌後、2 分静置を 3 回ずつ行った。その後、NPC 溶液内に攪拌で入ってしまった空気を抜くため、一時間程静置した。

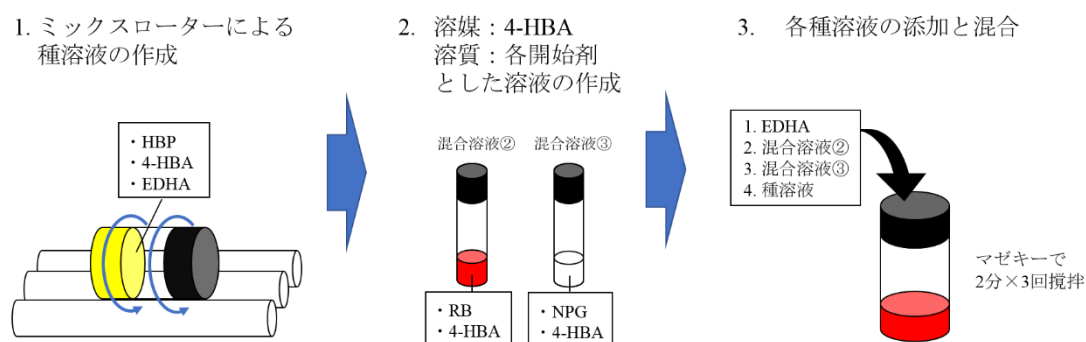


図 A.1 HBP 分散濃度 20 ~ 30 vol.% における測定サンプルの調合の概要

(2) HBP 分散濃度 35, 40vol.% の場合

図 A.2 に HBP 分散濃度が 35, 40vol.% の場合における測定サンプルの調合の概要を示す。調合は主に以下の 3 ステップである。

1. 種溶液を作成する。HBP、4-HBA、EDHA の体積分率の比率がそれぞれ 40:57:3、45:52:3 となるように材料を添加し、HBP 分散濃度 40 vol.% の種溶液の場合は 80℃ 下のオープンに入れて一晩ほど静置した。(HBP 分散濃度 45 vol.% の種溶液は非常に溶けにくいため、溶液の状態に応じてオープンの温度を調整する。) その静置の際には数時間ごとにパストツールを用いて撹拌を行った。
2. HBP 分散濃度が 20 ~ 30 vol.% の場合と同様に 4-HBA に対して RB と NPG を各々溶かした混合溶液①、混合溶液②を作成した。
3. 別の大きなバイアルに EDHA、混合溶液②、混合溶液③、種溶液の順で滴下した。このバイアルを 80℃ オープンに 10 分程度静置し、その間にパストツールで 3 回程撹拌した。その後マゼキータ (回転数 60rpm) で 2 分撹拌し、最後に NPC 溶液内に撹拌で入ってしまった空気を抜くため、一時間程静置した。

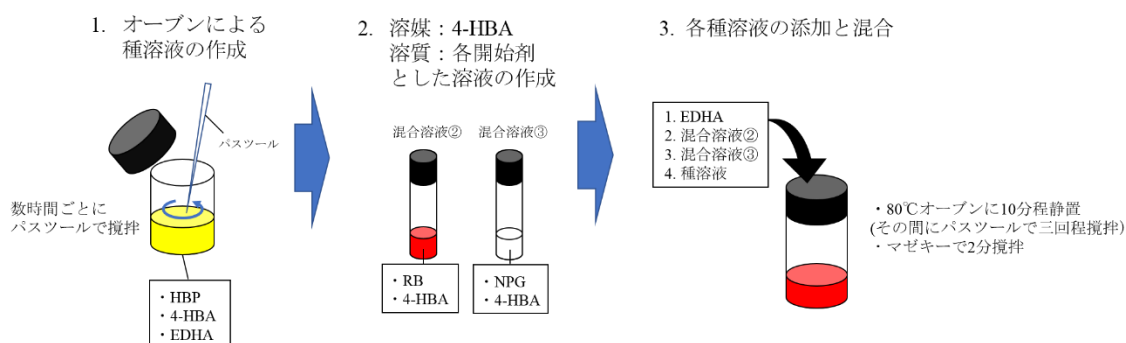


図 A.2 HBP 分散濃度 35, 40 vol.% における測定サンプルの調合の概要

## 付録 B 粘度計の測定方法

4.6 節の粘度特性の実験ではコーンプレート型粘度計 (HBDV-II+P CP, BROOKFIELD) を使用した。その粘度計の詳細な測定方法を以下に記載する。

### 1. チラーの電源 ON

測定の 30 分以上前に起動し、チラー内に蒸留水が十分に入っていることを確認する。

### 2. 水平調整

粘度計の外観と水平調整の外観を図 B.1 に示す。図 B.1 の水準器(a)を見ながら粘度計が水平になるようにレベリングスクリュー(b)を回し、高さを調整する。

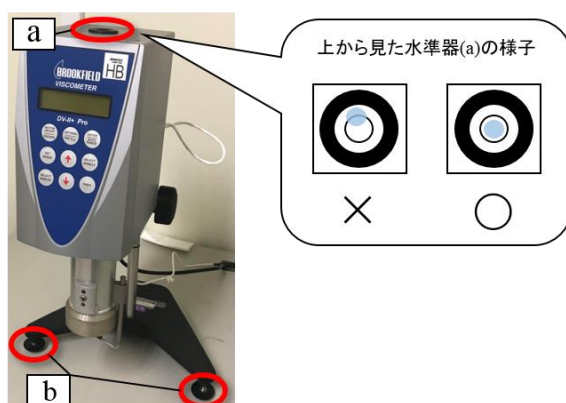


図 B.1 粘度計の外観と水平調整の概要。図中の a は水準器、b はレベリングスクリュー。

### 3. 電源投入・オートゼロ

手順は以下の通りである。

- (1) 背面のスイッチを入れる。
- (2) 「REMOVE SPINDLE PRESS ANY KEY」と画面に表示されるので、いずれかのボタンを押す。(スピンドルがついている場合は外す)
- (3) 「Autozeroing」が 15 秒程点滅するので待機する。
- (4) 「REPLACE SPINDLE～」と画面に表示されたらスピンドルを取り付け、いずれかのボタンを押す。(スピンドルの取り付け方は以下の項目 4 を参照)

### 4. スピンドルの取り付け

スピンドルはサンプルの粘度に合わせて図 B.2 (a)に示す二種類のスピンドルを選択する必要がある。また、スピンドルは図 B.2(b)に示すようにカップリングナットをスピンドルレンチで押し上げながら、スピンドルを時計周りに回して取り付ける。





(a)



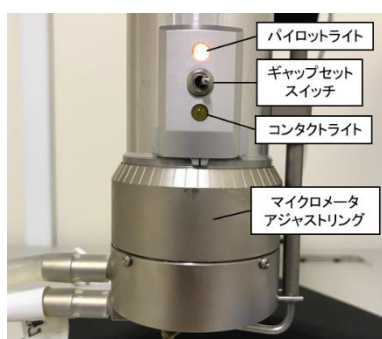
(b)

図 B.2 (a)二種類のスピンドルの外観と(b)スピンドルを取り付ける際の様子。

## 5. ギャップの調整

手順は以下の通りである。

- (1) スピンドルが取り付けられた状態で、空のサンプルカップを取り付ける。
- (2) 図 B.3(a)のギャップセットスイッチを左から右にし、パイロットライトを赤に点灯させる。（この時、コンタクトライトが消灯していることを確認する）
- (3) 図 B.3(a)のマイクロメータアジャストリングをゆっくりと反時計回りに回す。
- (4) 図 B.3(b)のようにコンタクトライトが黄色に点灯したらリングを逆回転させ、コンタクトライトが“明滅”（点灯と消灯の境目）の状態になるよう調整する。
- (5) “明滅”状態になったら、リファレンスマーカーをリングの目盛りのどれかに合わせる。
- (6) リングを1目盛り分（0.013mm 分）左に動かす。
- (7) コンタクトライト（黄）が消えていることを確認後、スイッチを OFF にする。
- (8) パイロットライト（赤）の消灯を確認する。



(a)



(b)

図 B.3 ギャップ調整時のライトの様子。(a)コンタクトライト非点灯時、(b)は点灯時。

## 6. サンプルの添加

測定サンプルを 0.5 cc 計量スプーンを用いて約 0.5cc 測り取り、サンプルカップに滴下する。その後、サンプルカップ上でスピンドルの面積に合わせて薄く広げる。

## 7. スピンドルの選択

手順は以下の通りである。

- (1) 「SELECT SPINDLE」ボタンを押す。
- (2) 画面右上の「S○○」が点滅している間に上下キーで使用するスピンドルを表示させる。
- (3) 「S○○」が点滅している間に「SELECT SPINDLE」ボタンをもう一度押す。

## 8. 回転数の選択と測定の開始

手順は以下の通りである。

- (1) デフォルト画面で上下キーを押し、画面左下の RPM の文字を点滅させる。
- (2) 測定したい回転数を表示させ、「SET SPEED」ボタンを押す。
- (3) 「MOTOR ON/OFF」ボタンを押して測定を開始する。

## 9. 測定の流れ

手順は以下の通りである。

- (1) 測定試料が入ったサンプルを本体にセットする。
- (2) 約 5 分間安置し、測定試料の温度とトルク値を安定させる。
- (3) 「MOTOR ON/OFF」ボタンを押してモーターを回し、1 分以上（粘度の値が十分安定する時間）回転させた時点での粘度を記録する。（この時、トルク値が 10~100%の間になることを確認する。）
- (4) モーターを止め、トルク値が 0% 近くに安定するまで（1 分以上）安置する。
- (5) (3)~(4)を 4 セット行い、平均値を算出する。

※スピンドルとサンプルカップの取り外しの際は電源を切らなくてもよい。ただし、必ずモーターが OFF になっていることを確認する。

## 付録 C 透過型体積格子におけるオーバーモジュレーションしたデータの解析方法

透過型体積格子において、位相整合時の回折効率 $\eta$ は以下の式で表される[C.1]。

$$\eta = \sin^2 \kappa L. \quad (\text{C-1})$$

式(C-1)より、 $\eta$ は $\kappa L = \pi/2$ のときに最大値 $\eta = 1$ を取ることがわかる。式(2.3-25)より $\kappa$ と $\Delta n$ には比例関係があるため、さらに屈折率変調 $\Delta n$ があがると、 $\kappa L > \pi/2$ となり $\eta$ は減少し始める。この状態をオーバーモジュレーションと呼ぶ。

$\eta$  の Bragg 角離調特性に対するフィッティング関数は次式で与えられる。

$$\eta = \frac{1}{1 + \left( \frac{\pi L \sin \Delta \theta}{\Lambda \sin^{-1} \sqrt{\eta_0}} \right)^2} \sin^2 \left\{ \sin^{-1} \sqrt{\eta_0} \left[ 1 + \left( \frac{\pi L \sin \Delta \theta}{\Lambda \sin^{-1} \sqrt{\eta_0}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}, \quad (\text{C-2})$$

ここで、式(C-2)の $\eta$  の Bragg 角離調特性に対するフィッティング関数は以下の条件を満たす必要がある。

$$0 < \sin^{-1} \sqrt{\eta_0} < \frac{\pi}{2} \quad (\sin^{-1} \sqrt{\eta_0} = \kappa L > 0). \quad (\text{C-3})$$

そのため、 $\pi/2 < \kappa L \leq \pi$  ( $\kappa L$ が第二象限) の時には、式(5.2-5)において次のように置き換える必要がある。

$$\sin^{-1} \sqrt{\eta_0} \rightarrow \frac{\pi}{2} + \cos^{-1} \sqrt{\eta_0}. \quad (\text{C-4})$$

また、 $\pi < \kappa L \leq 3\pi/2$  ( $\kappa L$ が第三象限) の時には、次のように置き換える必要がある。

$$\sin^{-1} \sqrt{\eta_0} \rightarrow \pi + \sin^{-1} \sqrt{\eta_0}. \quad (\text{C-5})$$

さらに、 $3\pi/2 < \kappa L \leq 2\pi$  ( $\kappa L$ が第四象限) の時には、次のように置き換える必要がある。

$$\sin^{-1} \sqrt{\eta_0} \rightarrow \frac{3\pi}{2} + \cos^{-1} \sqrt{\eta_0}. \quad (\text{C-6})$$

図 C.1 に第一象限から第四象限における $\eta$  の Bragg 角離調特性の様子を示す。膜厚 $L = 20\mu\text{m}$ 、媒質の屈折率 $n = 1.5$ 、格子間隔 $\Lambda = 1.0\mu\text{m}$ を用い、 $\eta_0$ を $0 \sim 1$ まで $0.2$ ずつ変化させた。

また、 $\kappa L$ が第何象限か判定する際に、データ曲線と回帰曲線の相関度合いをしめす $R$ 値、すなわち相関係数を使用した。 $R$ 値は以下の式によってあらわされる。

$$R = \sqrt{\left( 1 - \frac{\chi^2}{\sum_i \sigma_i (y_i - \bar{y})^2} \right)}, \quad (\text{C-7})$$

ここで、 $\chi$ は次式で与えられる。

$$\chi^2 = \sum_i \left( \frac{y_i - f(x_i)}{\sigma_i} \right)^2. \quad (\text{C-8})$$

$x_i$ は回帰曲線の値、 $y_i$ は実際のデータ値、 $\hat{y}_i$ は実際のデータの平均値、 $\sigma_i$ は重みを表している。 $R$ 値は1に近づくほど相関度合いが大きくなることを示す。よって測定データが第何象限か判定する際には式(C-2)～式(C-6)を用いて各象限のフィッティングを行い、 $R$ 値が最も1に近い値をもつ象限におけるフィッティングとした。

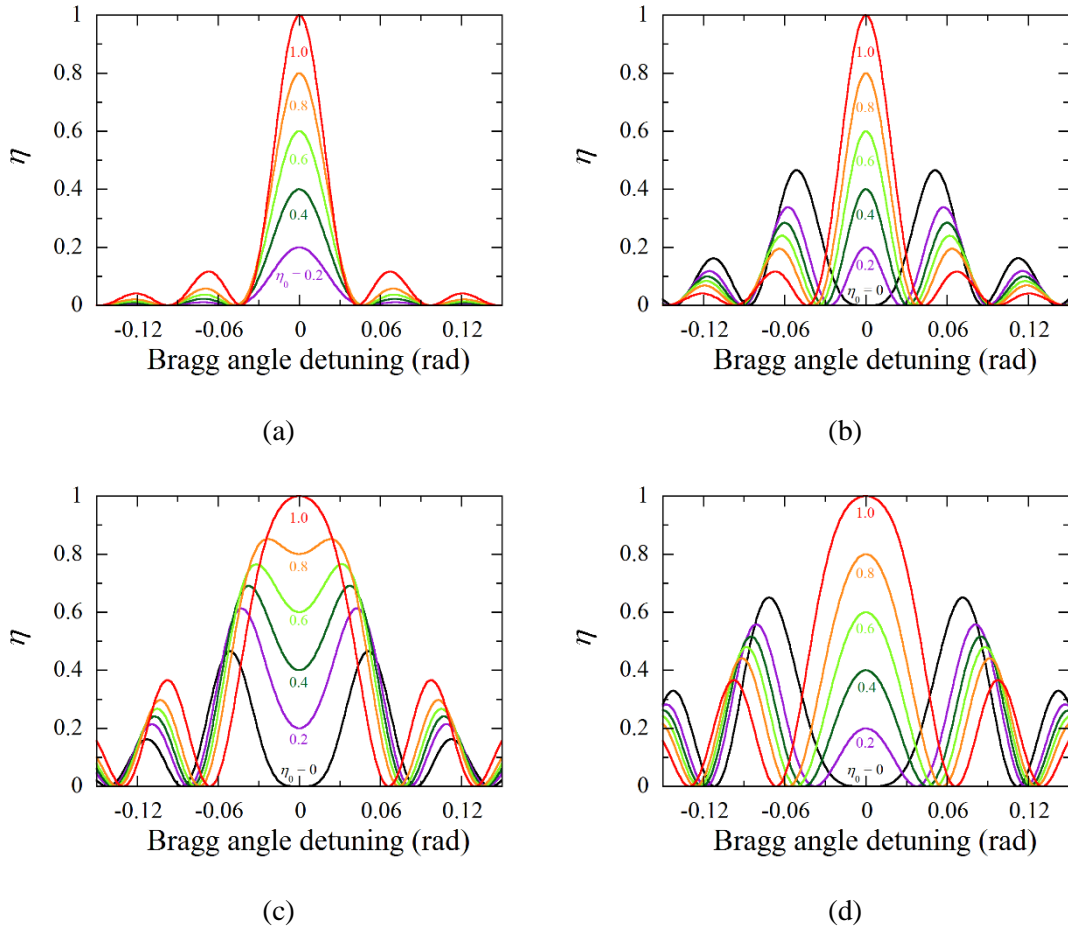


図 C.1 第一象限から第四象限における $\eta$ の Bragg 角離調特性。(a)は第一象限、(b)は第二象限、(c)は第三象限、(d)は第四象限。

## 参考文献

[C.1] H. Kogelnik, Bell Syst, Tech. J. **48**, 2909 (1969).

## 付録 D 透過型体積格子における屈折率変調の減衰を考慮した解析方法

屈折率変調が非常に高い場合、少しの厚みでもホログラフィック散乱によって膜厚方向に体積格子が一樣に形成できず、屈折率変調の減衰が発生してしまう。その屈折率変調の減衰の様子はサンプル内において以下の式で表されると考えられている。

$$\Delta n(z) = \Delta n_0 \exp(-\alpha_g L), \quad (\text{D-1})$$

ここで  $\Delta n(z)$ 、 $\Delta n_0$ 、 $\alpha_g$  はそれぞれ  $z$  軸に対する屈折率変調、サンプル表面  $z = 0$  における屈折率変調、屈折率変調の減衰係数である。Kogelnik の回折効率の式(5.2-5)はホログラム内の屈折率変調の減衰を考慮に入れておらず、サイドローブの値が 0 まで下がらない場合にフィッティングにずれが生じる。このような場合、Uchida の結合波理論 [D.1] を参考に経験的に得られた次式を用いることで屈折率変調の減衰を考慮に入れたフィッティングを行うことが可能になる [D.2]。

$$\begin{aligned} \eta = & \frac{1}{\left(\frac{\alpha_g L}{2}\right)^2 + 1 + \left(\frac{\pi L \sin \Delta \theta_B}{\Lambda \sin^{-1} \sqrt{\eta_0}}\right)^2} \\ & \times \left( \sinh^2 \left( \frac{\alpha_g L}{2} \right) + \sin^2 \left[ (\sin^{-1} \sqrt{\eta_0}) \times \left\{ 1 + \left( \frac{\pi L \sin \Delta \theta_B}{\Lambda \sin^{-1} \sqrt{\eta_0}} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \right] \right) \\ & \times \frac{\left(\frac{\alpha_g L}{2}\right)^2 + 1}{\sinh^2 \left( \frac{\alpha_g L}{2} \right) + \sin^2 (\sin^{-1} \sqrt{\eta_0})} \times \eta_0, \end{aligned} \quad (\text{D-2})$$

ここで、 $L$  は機械膜厚、 $\eta_0$  は Bragg 角での回折効率、 $\Lambda$  は格子間隔である。オーバーモジュレーションした際は Kogelnik の式と同様に式(C-4)～式(C-6)を用いて置き換える必要がある。 $\alpha_g$  と  $L$  は式(D-2)においてフィッティングパラメータとして定義することで求められる。

また、実効的膜厚  $d_{\text{eff}}$  は次式で与えられる。

$$d_{\text{eff}} = \frac{1 - e^{-\alpha_g L}}{\alpha_g}, \quad (\text{D-3})$$

ここで、 $\alpha_g \rightarrow 0$  の時、 $d_{\text{eff}} \rightarrow L$  であり、 $\alpha_g \rightarrow \infty$  の時、 $d_{\text{eff}} \rightarrow 0$  となる。透過型体積ホログラフィック格子の屈折率変調の減衰を考慮したフィッティングの手法として Uchida の結合波理論 [D.1] や厳密結合波解析 (RCWA) [D.3] に基づいた手法などがあるが、それらの手法よりも式(D-2)を用いたほうが実測値と近いフィッティングが得られることが報告されている [D.2]。

## 参考文献

- [D.1] N. Uchida, J. Opt. Soc. Am. **63**, 280 (1973).
- [D.2] Y. Tomita, T. Aoi, S. Hasegawa, F. Xia, Y. Wang, and J. Oshima, Opt. Express 28, 28366 (2020).
- [D.3] M. G. Moharam and T. K. Gaylord, J. Opt. Soc. Am. **71**, 811 (1981).

## 付録 E 反射型体積格子の Bragg 角離調特性による 実効膜厚と屈折率変調振幅の導出方法

傾斜のある反射型体積格子において、位相不整合時の回折効率 $\eta$ は式(2.4-24)より以下の式で表せる。

$$\eta = \frac{\sinh^2(\nu^2 - \xi^2)^{\frac{1}{2}}}{\sinh^2(\nu^2 - \xi^2)^{\frac{1}{2}} + \left(1 - \frac{\xi^2}{\nu^2}\right)}, \quad (\text{E.1})$$

ここで $\nu$ と $\xi$ はそれぞれ次式で与えられる。

$$\nu = \frac{i\pi\Delta n L}{\lambda(c_R c_S)^{\frac{1}{2}}}, \quad (\text{E.2})$$

$$\xi = \frac{-\Delta\theta K \sin(\phi - \theta_{01})L}{2c_S}, \quad (\text{E.3})$$

ここで $\Delta n$ は屈折率変調振幅、 $L$ は実効膜厚、 $K$ は格子定数、 $\phi$ は格子の傾き、 $\theta_1$ は測定サンプル内部での入射したレーザービームとサンプル面との成す角度を表し、 $\theta_{01}$ は位相整合時の $\theta_1$ を表す。 $c_R$ と $c_S$ は試料内での入射光および回折光の波数ベクトルの $z$ 成分の比を表し、次式で与えられる。

$$c_R = \cos \theta_1, \quad (\text{E.4})$$

$$c_S = \cos \theta_1 - \frac{\lambda}{n_0 \Lambda} \cos \phi, \quad (\text{E.5})$$

また、 $\Delta\theta$ はサンプル内部でのブラッグ角からのずれを表し、次式で与えられる。

$$\Delta\theta = \theta_{01} - \theta_1. \quad (\text{E.6})$$

本論文のデータ処理方法では測定サンプルの実効膜厚を出す前に $\Delta n$ を算出することはできない。そこで次式で与えられる $\Delta n$ の関係式を式(E.2)に代入する必要がある。

$$\Delta n = \frac{\tanh^{-1}(\sqrt{\eta_0}) \times \lambda \sqrt{|c_R c_S|}}{\pi L}. \quad (\text{E.7})$$

式(E.7)を式(E.2)に代入すると、 $\nu$ は以下のように表せる。

$$\nu = \tanh^{-1}(\sqrt{\eta_0}). \quad (\text{E.8})$$

以上より実行膜厚を求めるには、測定した $\eta$ の Bragg 角離調特性に対して式(E.1)の関係式と式(E.3)と式(E.7)のパラメータを用いることで算出できる。

しかし、本研究でデータ処理ソフトとして使用したカレイダグラフ(Windows 用 ver.3.6)を用いて実効膜厚を算出する上で、 $\nu^2 - \xi^2 < 0$ の場合虚数が発生し、 $\sinh^2(\nu^2 - \xi^2)^{1/2}$ の計算ができない問題が発生する。そのため式(E.1)を $\sinh x = -i \sin(ix)$ の関係をj用いて次のように場合分けを行う必要がある。

$$\eta = \frac{\sinh^2(v^2 - \xi^2)^{\frac{1}{2}}}{\sinh^2(v^2 - \xi^2)^{\frac{1}{2}} + \left(1 - \frac{\xi^2}{v^2}\right)} \quad (v^2 - \xi^2 \geq 0) \quad (\text{E.9})$$

$$\eta = \frac{-\sin^2(-v^2 + \xi^2)^{\frac{1}{2}}}{-\sin^2(-v^2 + \xi^2)^{\frac{1}{2}} + \left(1 - \frac{\xi^2}{v^2}\right)} \quad (v^2 - \xi^2 < 0) \quad (\text{E.10})$$

ただ、式(E.9)と式(E.10)による場合分けの定義式によるフィッティングの場合、メモリ不足によるエラーが発生してしまう。そのためフィッティング時の計算量が減るように式変形をする必要がある。そこで $\Delta\theta$ と $L$ の係数を $\alpha$ として改めて定義し、 $\alpha$ と $v$ をフィッティングの処理前に計算するようにプログラムを組む必要がある[E.2]。なお $\alpha$ は次式で与えられる。

$$\alpha = \frac{\xi}{\Delta\theta L} = \frac{-K \sin(\phi - \theta_{01})}{2c_S}. \quad (\text{E.11})$$

また、式(E.11)を式(E.9)と式(E.10)に代入したフィッティングの定義式は以下のように表される。

$$\eta = \frac{\sinh^2\{v^2 - (\alpha\Delta\theta L)^2\}^{\frac{1}{2}}}{\sinh^2\{v^2 - (\alpha\Delta\theta L)^2\}^{\frac{1}{2}} + \left\{1 - \frac{(\alpha\Delta\theta L)^2}{v^2}\right\}} \quad \{v^2 - (\alpha\Delta\theta L)^2\} \geq 0 \quad (\text{E.12})$$

$$\eta = \frac{-\sin^2\{v^2 - (\alpha\Delta\theta L)^2\}^{\frac{1}{2}}}{-\sin^2\{v^2 - (\alpha\Delta\theta L)^2\}^{\frac{1}{2}} + \left\{1 - \frac{(\alpha\Delta\theta L)^2}{v^2}\right\}} \quad \{v^2 - (\alpha\Delta\theta L)^2\} < 0 \quad (\text{E.13})$$

## 参考文献

- [E.1] H. Kogelnik, Bell Syst, Tech. J. **48**, 2909 (1969).
- [E.2] 白鳥智彰, 「ナノ微粒子 (チオール・エン) ポリマーコンポジットに形成される反射型体積格子のホログラフィック記録・回折特性」, (電気通信大学先進理工学科富田研究室平成 28 年度卒業論文).



## 付録 F 反射型体積格子の光学系による格子間隔の制限について

反射型体積格子を作成する際に、スライドガラスに挟んだサンプル実験フィルムに二方向からレーザービームを照射すると、図 6.2-3 で示したように実験フィルム内部で屈折が発生する。その屈折現象によって反射型体積格子の格子間隔に制限が発生するため、その詳細を以下に記述する。

二方向から入射する各レーザービームの空気中からの入射角 $\theta_{G1}$ と $\theta_{G2}$ の範囲は $0 \leq \theta_{Gn} < 90^\circ$  ( $n = 1, 2$ )より、以下の関係が成り立つ。

$$0 \leq \sin \theta_{Gn} < 1 \quad (n = 1, 2). \quad (F.1)$$

よって、測定サンプルの平均屈折率 $n_0$ を用いると

$$0 \leq \sin^{-1} \left( \frac{\sin \theta_{Gn}}{n_0} \right) < \sin^{-1} \left( \frac{1}{n_0} \right) \quad (n = 1, 2), \quad (F.2)$$

となる。式(6.2-9)より、図 6.2-3 で示したように二方向からレーザービームが入射した場合の格子間隔 $\Lambda$ は次式で表せる。

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2n_0 \sin \left[ 90^\circ - \frac{1}{2} \times \left\{ \sin^{-1} \left( \frac{\sin \theta_{G1}}{n_0} \right) + \sin^{-1} \left( \frac{\sin \theta_{G2}}{n_0} \right) \right\} \right]}. \quad (F.3)$$

よって、式(F.2)と式(F.3)より格子間隔 $\Lambda$ の範囲は以下のように表せる。

$$\frac{\lambda}{2n_0 \sin 90^\circ} \leq \Lambda < \frac{\lambda}{2n_0 \sin [90^\circ - \{\sin^{-1}(1/n_0)\}]} \quad (F.4)$$

式(F.4)より試料の平均屈折率を $n_0 = 1.6$ とおいた場合の各記録波長 $\lambda$ における格子間隔の範囲は表 F.1 のようになる。

表 F.1  $n_0 = 1.56$ とおいた場合の各記録波長 $\lambda$ における格子間隔の範囲

記録波長(nm)	格子間隔( $\mu\text{m}$ )の範囲
405	$0.13 \leq \Lambda < 0.16$
532	$0.17 \leq \Lambda < 0.21$
633	$0.20 \leq \Lambda < 0.25$

表 F.1 から、試料の平均屈折率が同じ場合は記録波長が小さいほど格子間隔の範囲が 0 に近づくことがわかる。

また、これまでの研究において、格子間隔が狭まるほど $\Delta n_{\text{sat}}$ が低下する傾向があると報告されている[F.1, F.2]。そのため、同一の測定サンプルおよび反射型光学系で測定

を行った場合は記録波長が小さくなるほど $\Delta n_{\text{sat}}$ が低下すると考えられる。

#### 参考文献

- [F.1] R. Fujii, J. Guo, J. Klepp, C. Pruner, M. Fally, and Y. Tomita, Opt. Lett. **39**, 3453 (2014).
- [F.2] Y. Tomita, E. Hata, K. Momose, S. Takayama, X. Liu, K Chikama, J Klepp, C Pruner, and Martin Fally, J Mod. Opt. **63**, S1 (2016).

## 付録 G 透過型・反射型体積格子における回折効率の入射角度依存性の違いと角度帯域幅

NPC を用いて作成されるホログラフィック体積格子をヘッドマウントディスプレイへ応用する場合、透過型体積格子と反射型体積格子の回折効率 $\eta$ の入射角度依存性の違いを考慮する必要がある。本付録ではそれらの入射角度依存性の違いを述べた後、5.3.4 節と 6.3.3 節で得られた結果を用いて角度帯域幅の議論を行う。なお、ここで角度帯域幅は $\eta$ の入射角度依存性において $\eta$ が 0.8 以上となる角度幅と仮定する[G.1]。

透過型体積格子の $\eta$ の入射角度依存性の理論式は式(5.2-4)と式(5.2-5)より次式で表される。

$$\eta = \frac{1}{1 + \left\{ \frac{\lambda \cos \theta_B}{\Lambda \Delta n_{sat}} \sin(\Delta\theta) \right\}^2} \sin^2 \left\{ \frac{\pi L \Delta n_{sat}}{\lambda \cos \theta_B} \left[ 1 + \left\{ \frac{\lambda \cos \theta_B}{\Lambda \Delta n_{sat}} \sin(\Delta\theta) \right\}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}, \quad (G.1)$$

ここで $\lambda$ は波長、 $\Lambda$ は格子間隔、 $\theta_B$ は試料内部における Bragg 角、 $\Delta\theta$ は試料内部における Bragg 角からのずれ、 $L$ は膜厚、 $\Delta n_{sat}$ は飽和屈折率変調振幅を表している。また、反射型体積格子の $\eta$ の入射角度依存性の理論式は式(E.12)と式(E.13)より次式で表される。

$$\eta = \frac{\sinh^2\{v^2 - (\alpha\Delta\theta L)^2\}^{\frac{1}{2}}}{\sinh^2\{v^2 - (\alpha\Delta\theta L)^2\}^{\frac{1}{2}} + \left\{ 1 - \frac{(\alpha\Delta\theta L)^2}{v^2} \right\}} \quad \{v^2 - (\alpha\Delta\theta L)^2\} \geq 0 \quad (G.2)$$

$$\eta = \frac{-\sin^2\{v^2 - (\alpha\Delta\theta L)^2\}^{\frac{1}{2}}}{-\sin^2\{v^2 - (\alpha\Delta\theta L)^2\}^{\frac{1}{2}} + \left\{ 1 - \frac{(\alpha\Delta\theta L)^2}{v^2} \right\}} \quad \{v^2 - (\alpha\Delta\theta L)^2\} < 0 \quad (G.3)$$

ここで、 $v$ と $\alpha$ は次式で与えられる。

$$\alpha = \frac{-K \sin(\phi - \theta_{01})}{2c_S}, \quad (G.4)$$

$$v = \frac{i\pi\Delta n_{sat}L}{\lambda\sqrt{c_R c_S}}, \quad (G.5)$$

$K$ は格子定数、 $\phi$ は格子の傾き、 $\theta_{01}$ は位相整合時の試料内部での入射角である。また、 $c_R$ と $c_S$ は次式で与えられる。

$$c_R = \sin \theta_1, \quad (G.6)$$

$$c_S = \sin \theta_1 - \frac{\lambda}{n_0 \Lambda} \cos \phi \quad (G.7)$$

$\theta_1$ は試料内部での入射角、 $n_0$ は試料の屈折率である。

図 G.1(a)に $\Delta n_{sat}$ を 0.03 に固定して膜厚 $L$ を変化させた場合、図 G.1(b)に Bragg 角における回折効率 $\eta_0$ を 1 に固定して $\Delta n_{sat}$ を変化させた場合の透過型体積格子における $\eta$ の

入射角度依存性を示す。ここで、図 G.1 の理論曲線は式(G.1)より導出し、 $\lambda = 0.532\text{nm}$ 、 $\Lambda = 0.5\mu\text{m}$ 、 $n_0 = 1.5$ とした。図 G.1(a)より、膜厚を  $15\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$  とした場合にはオーバーモジュレーションによって $\eta_0$ が減衰していることがわかる。一方で図 G.1(b)より、 $\eta_0$ を1に固定して $\Delta n_{\text{sat}}$ を増加させることで大きな角度帯域幅を得られることがわかる。

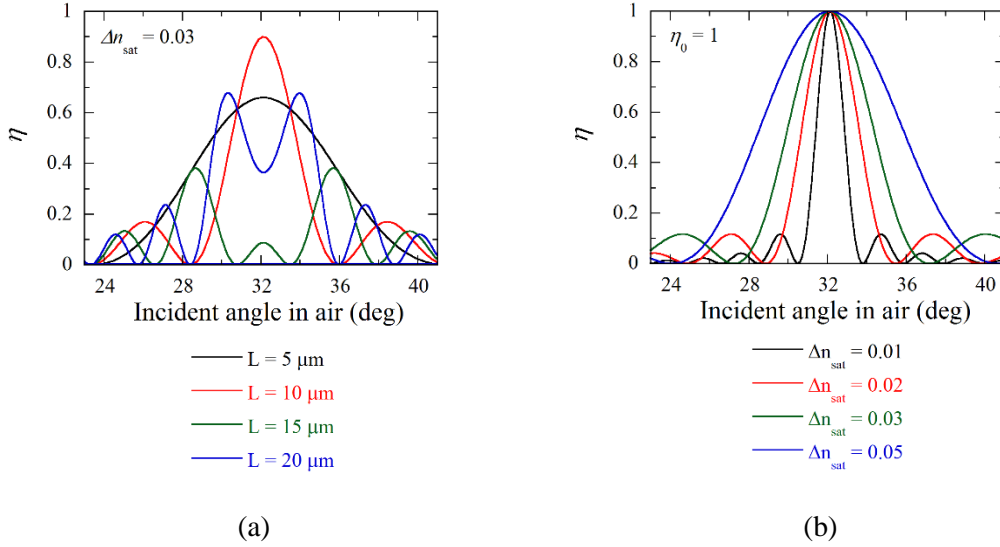


図 G.1 透過型体積格子における $\eta$ の入射角度依存性。(a)は $\Delta n_{\text{sat}}$ を 0.03 に固定して膜厚 $L$ を変化させた場合、(a)は $\eta_0$ を1に固定して $\Delta n_{\text{sat}}$ を変化させた場合。

図 G.2 に $\Delta n_{\text{sat}}$ を 0.02 に固定して膜厚 $L$ を変化させた場合の反射型体積格子における $\eta$ の入射角度依存性を示す。ここで、図 G.2 の理論曲線には式(G.2)と式(G.3)を使用し、 $\lambda = 0.532\text{nm}$ 、 $\Lambda = 0.2\mu\text{m}$ 、 $n_0 = 1.5$ 、 $\phi = 1^\circ$ とした。図 G.2 から、膜厚を増加させた場合 $\eta_0$ は1に近づいていき、それに反比例して角度帯域幅は小さくなることがわかる。このように反射型体積格子は $\Delta n_{\text{sat}}$ と膜厚 $L$ の積で $\eta$ と角度帯域幅が決まるため、大きな $\eta$ と広い角度帯域幅を同時に達成するためには、 $\Delta n_{\text{sat}}$ の値に応じて適切な膜厚を選択する必要がある。

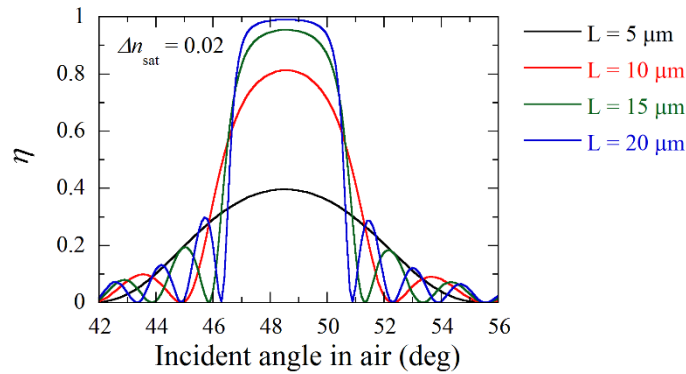


図 G.2  $\Delta n_{\text{sat}}=0.02$  に固定して $L$ を変化させた場合の反射型体積格子における $\eta$ の入射角度依存性

次に、5.3.4 節で得られた透過型体積格子の $\Delta n_{\text{sat}}$ の最大値 $4.1 \times 10^{-2}$ と、6.3.3 節で得られた反射型体積格子の $\Delta n_{\text{sat}}$ の最大値 $2.0 \times 10^{-2}$ をもとに、 $\eta$  の入射角度依存性の理論曲線から角度帯域幅を算出した。図 G.3(a)に $\eta_0 = 1$ 、 $\Delta n_{\text{sat}} = 4.1 \times 10^{-2}$ の透過型体積格子における $\eta$  の入射角度依存性と角度帯域幅を示す。なお、図 G.3(a)の理論曲線には式 (G.1)を使用し、透過型体積格子の $\Delta n_{\text{sat}}$ の最大値が得られた実験条件である $\lambda = 0.532\text{nm}$ 、 $\Lambda = 0.5\mu\text{m}$ 、 $n_0 = 1.56$ とした。図 G.3(a)より $L = 6.1\mu\text{m}$ において角度帯域幅 $3.8^\circ$ が得られることがわかる。図 G.3(b)に $\Delta n_{\text{sat}} = 2.0 \times 10^{-2}$ 、 $L = 20\mu\text{m}$ の反射型体積格子における $\eta$  の入射角度依存性と角度帯域幅を示す。なお、図 G.3(b)の理論曲線には式(G.2)と式 (G.3)を使用し、反射型体積格子の $\Delta n_{\text{sat}}$ の最大値が得られた実験条件である $\lambda = 0.532\text{nm}$ 、 $\Lambda = 0.198\mu\text{m}$ 、 $n_0 = 1.60$ 、 $\phi = 1.11^\circ$ とした。図 G.3(b)より角度帯域幅 $4.0^\circ$ が得られることがわかる。表 G.1 に 5.3.4 節と 6.3.3 節で得られた $\Delta n_{\text{sat}}$ の最大値と角度帯域幅の値をまとめた表を示す。

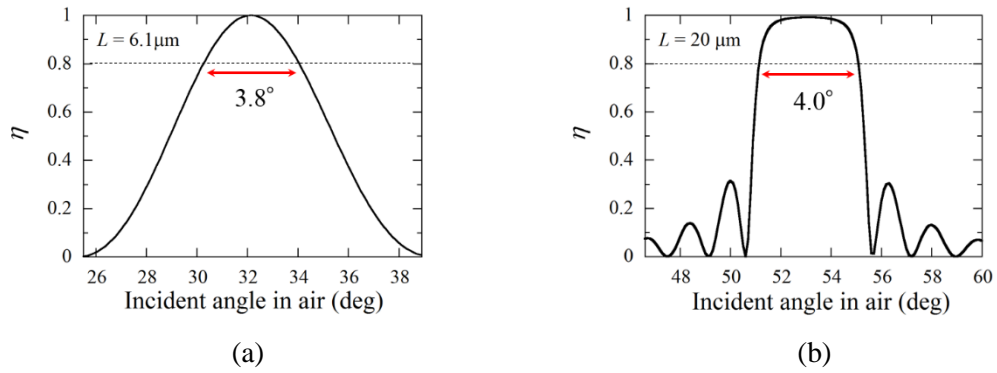


図 G.3  $\eta$  の入射角度依存性と角度帯域幅。(a)は $\eta_0 = 1$ 、 $\Delta n_{\text{sat}} = 4.1 \times 10^{-2}$ の透過型体積格子、(b)は $\Delta n_{\text{sat}} = 2.0 \times 10^{-2}$ 、 $L = 20\mu\text{m}$ の反射型体積格子。

表 G.1  $\Delta n_{\text{sat}}$ の最大値と角度帯域幅

体積格子の分類	$\Delta n_{\text{sat}}$ の最大値	角度帯域幅
透過型	$4.1 \times 10^{-2}$	$3.8^\circ$
反射型	$2.0 \times 10^{-2}$	$4.0^\circ$

## 参考文献

[G.1] K. Yin, H. Y. Lin, and S. T. Wu, and X. Li, Opt. Express **27**, 35895 (2019).